



**Bedrijfstakonderzoek
BTO 2024.003 | Januari 2024**

**Moleculaire dynamica-
simulaties**

Verkennd onderzoek

Colofon

Moleculaire dynamica-simulaties Verkennd onderzoek

BTO 2024.003 | Januari 2024

Dit onderzoek is onderdeel van het collectieve Bedrijfstakonderzoek van KWR, de waterbedrijven en Vewin.

Opdrachtnummer

402045-355

Projectmanager

Erwin Beerendonk

Opdrachtgever

BTO - Verkennd onderzoek

Auteur(s)

Jasper Immink

Kwaliteitsborger(s)

Emile Cornelissen

Verzonden naar

Dit rapport is verspreid onder BTO-participanten.

Een jaar na publicatie is het openbaar.

Keywords

Model, Verkennd onderzoek, zuivering, coagulatie/flocculatie, zandfiltratie, actieve kooladsorptie, ontharding, membraanfiltratie

Jaar van publicatie
2024

Meer informatie

Dr. Jasper N. Immink
T +31 6 25 49 37 99
E jasper.immink@kwrwater.nl

PO Box 1072
3430 BB Nieuwegein
The Netherlands

T +31 (0)30 60 69 511
E info@kwrwater.nl
I www.kwrwater.nl

The logo for KWR, consisting of the letters 'KWR' in a bold, blue, sans-serif font.

Januari 2024 ©

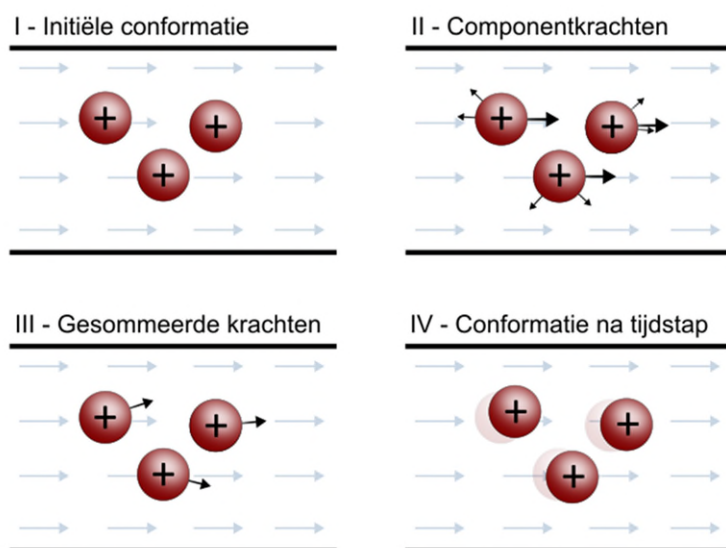
Alle rechten voorbehouden aan KWR. Niets uit deze uitgave mag - zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van KWR - worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen, of enig andere manier.

Managementsamenvatting

Handleiding voor inzet moleculaire dynamicasimulaties bij verbeteren waterzuiveringstechnologieën

Auteurs dr. Jasper N. Immink

Moleculaire dynamicasimulaties worden al decennia gebruikt om het gedrag van moleculen in kaart te brengen. Onderzoek naar de state-of-the-art van moleculaire dynamicasimulaties in combinatie met domeinkennis over waterzuiveringstechnologie laat zien dat inzet van moleculaire dynamicasimulaties kan bijdragen aan het begrijpen en verder ontwikkelen en verbeteren van waterzuiveringstechnologieën. Dit verkennend onderzoek heeft een handleiding opgeleverd voor de inzet van moleculaire dynamicasimulaties bij onderzoek aan bijvoorbeeld coagulatie-flocculatie, snelle zandfiltratie, actieve kooladsorptie, pelletontharding, membraanfiltratie, geavanceerde oxidatie. Voor de veelgebruikte zuiveringstechniek coagulatie-flocculatie is een voorbeeld nader uitgewerkt rond het bepalen van de *vorm* van de vlokken, een factor die van groot belang is voor de zuiverende werking van deze vlokken.



Bij moleculaire dynamicasimulaties worden eerst de omgeving en de elementen in die omgeving gedefinieerd. Vervolgens worden de krachten op elk van die elementen bepaald. Dan wordt de som van alle krachten (netto kracht) op elk element bepaald. Aan de hand van dit krachtenplaatje wordt een klein stapje in de tijd gesimuleerd, en beweegt elk element zich naargelang de afgeleide netto kracht die erop wordt uitgeoefend.

Belang: moleculaire dynamicasimulaties inzetten om waterzuiveringstechnologie te verbeteren

Moleculaire en colloïdale processen spelen een grote rol in veel waterzuiveringsprocessen, zoals in de veelgebruikte actieve koolfiltratie of coagulatie-flocculatie. Daarnaast zijn dynamicasimulatiemethoden die toegespitst zijn op

grotere elementen in het water (zoals bijvoorbeeld zanddeeltjes in een filter) mogelijk ook interessant voor de waterzuiveringstechnologie. Het gedrag van individuele moleculen bepaalt uiteindelijk immers hoe goed een zuiveringsproces werkt. Dynamicasimulaties kunnen een goed beeld schetsen van deze processen en helpen om de efficiëntie van

zulke processen te voorspellen. In de academische onderzoekswereld worden moleculaire dynamicasimulaties al decennia gebruikt om het gedrag van moleculen in kaart te brengen, maar voor de waterzuiveringssector lijkt deze methode nog niet praktisch inzetbaar. Het is belangrijk te verkennen of dynamicasimulaties kunnen worden ingezet om betere waterzuiveringsprocessen en -modellen te ontwerpen.

Aanpak: combinatie domeinkennis en *state-of-the-art* moleculaire dynamicasimulaties

Op basis van de vak- en wetenschappelijke literatuur is de *state of the art* van dynamicasimulaties in beeld gebracht. Door deze kennis te combineren met waterzuiveringskennis in de vorm van beschikbare informatie en expertkennis bij KWR en technologen is bepaald bij welke (concrete) vraagstukken dynamicasimulaties kunnen helpen. Vervolgens zijn deze vraagstukken gekoppeld aan dynamicasimulaties die nuttige en praktisch inzetbare inzichten kunnen bieden voor de waterzuiveringstechnologie. Daarbij zijn concrete voorbeelden uitgewerkt.

Resultaat: overzicht van opties voor dynamicasimulaties, plus een uitgewerkt voorbeeld

Voor zes veelgebruikte waterzuiveringsprocessen (coagulatie-flocculatie, snelle zandfiltratie, actieve kooladsorptie, pelletontharding, membraanfiltratie, geavanceerde oxidatie) zijn meerdere opties verzameld van hoe dynamicasimulaties een nuttige en concrete bijdrage kunnen leveren aan hun verbetering. Als voorbeeld is dit voor coagulatie-flocculatie dit nader uitgewerkt voor het bepalen van de vorm van de vlokken, wat van groot belang is voor de zuiverende werking van deze vlokken.

Toepassing: handleiding voor inzet dynamicasimulaties bij onderzoek zuiveringstechnologie-

Gebruik van dynamicasimulaties is een bruikbare en haalbare optie voor onderzoek en ontwikkeling van waterzuiveringstechnologie. Dit rapport biedt een handleiding bij de keuze welke simulatiestudies uit te voeren en hoe.

Rapport

Dit Verkennd onderzoek is beschreven in het rapport *Kraamkamer moleculaire dynamica* (BTO-2024.003).

Inhoud

Colofon	2
<i>Managementsamenvatting</i>	3
Inhoud	5
1 Inleiding	7
2 Dynamicsimulaties	8
2.1 Omschrijving dynamicsimulaties	8
2.2 Drie typen dynamicsimulaties op verschillende schaal	9
2.3 Moleculaire dynamicsimulaties	11
2.3.1 Krachtenvelden	11
2.3.2 Grid gebonden of vrije beweging	13
2.3.3 Impliciet of expliciete vloeistofmedia	13
2.4 Brownse dynamicsimulaties	13
2.5 Granulaire dynamicsimulaties (discrete element method)	14
2.6 Praktische benodigdheden voor uitvoering dynamicsimulaties	14
2.7 Verwachtingen van dynamicsimulaties	15
3 Simulaties voor coagulatie-flocculatie	16
4 Simulaties voor snelle zandfiltratie	18
5 Simulaties voor actieve kooladsorptie	20
6 Simulaties voor pelletontharding	23
7 Simulaties voor membraanfiltratie	24
8 UV-behandeling en geavanceerde oxidatie	26
9 Uitgewerkt voorstel	27
9.1 Coagulatie-flocculatie: Vlokform bepalen met BD	27
9.2 Deliverables, planning en kosten	28
9.2.1 Deliverables	28
9.2.2 Uitvoering	28
9.2.3 Benodigdheden	29
10 Conclusie en aanbevelingen	30

11	Bibliografie	32
I	Voorbeeldscripts	37

1 Inleiding

Computermodellering voor de waterzuiveringstechnologie kan voor een breed aantal manieren toegepast worden om praktische informatie te kunnen bieden over waterkwaliteit of procesuitvoering. Door het goed toepassen van deze modellen hoeven dure laboratorium- of reactorexperimenten niet uitgevoerd te worden. Voorbeelden van veel toegepaste modellen zijn massabalansmodellen, die chemische concentraties van bepaalde stoffen bij de in- en output van zuiveringsstappen kunnen bepalen. Meer gedetailleerde modelleringstechnieken zijn bijvoorbeeld Computational Fluid Dynamics (CFD), die vloeistofstromen in waterzuiveringsinstallaties kunnen voorspellen. Hiermee kunnen bijvoorbeeld voorkeursstromen in deze installaties in kaart worden gebracht en worden voorkomen.

Vele modelleringstechnieken worden op dit moment nog niet toegepast in de waterzuiveringstechnologie, terwijl deze modellen toch relevante informatie kunnen bieden tijdens het uitvoeren van (drink)waterzuivering. Eén voorbeeld is Moleculaire Dynamica (MD) en vergelijkbare methodes: hiermee kan het gedrag van individuele moleculen of deeltjes worden bepaald in bepaalde zuiveringsprocessen. Moleculaire dynamicasimulaties kunnen het gedrag van moleculen in kaart brengen en visualiseren. Hoewel deze kleine schaal ver weg is van de praktische schaal van waterzuivering, liggen moleculaire effecten ten grondslag aan alle macroscopische zuiveringsmethoden. Een goed begrip van moleculaire effecten kan daarom van onschatbare waarde zijn voor waterzuiveringstechnologen. Een goed voorbeeld is de adsorptie van organisch materiaal aan actieve kool: dit proces gebeurt op moleculair niveau, terwijl het macroscopische effect de onttrekking van problematische moleculen uit de watermatrix is. Een MD-simulatie kan dit proces simuleren en nuttige inzichten in dit proces genereren met concrete en kwantitatieve resultaten.

In dit Verkennd Onderzoek (VO) wordt een inventarisatie gemaakt op basis van de wetenschappelijke en vakliteratuur waar MD-simulaties en meer algemene dynamicasimulaties effectief kunnen worden toegepast om praktische inzichten te kunnen bieden. Hierbij worden een breed aantal zuiveringsmethoden onderzocht. Zodoende wordt een advies gegeven bij voor elke zuiveringstechniek hoe MD-simulaties een bijdrage kunnen leveren voor de watersector.

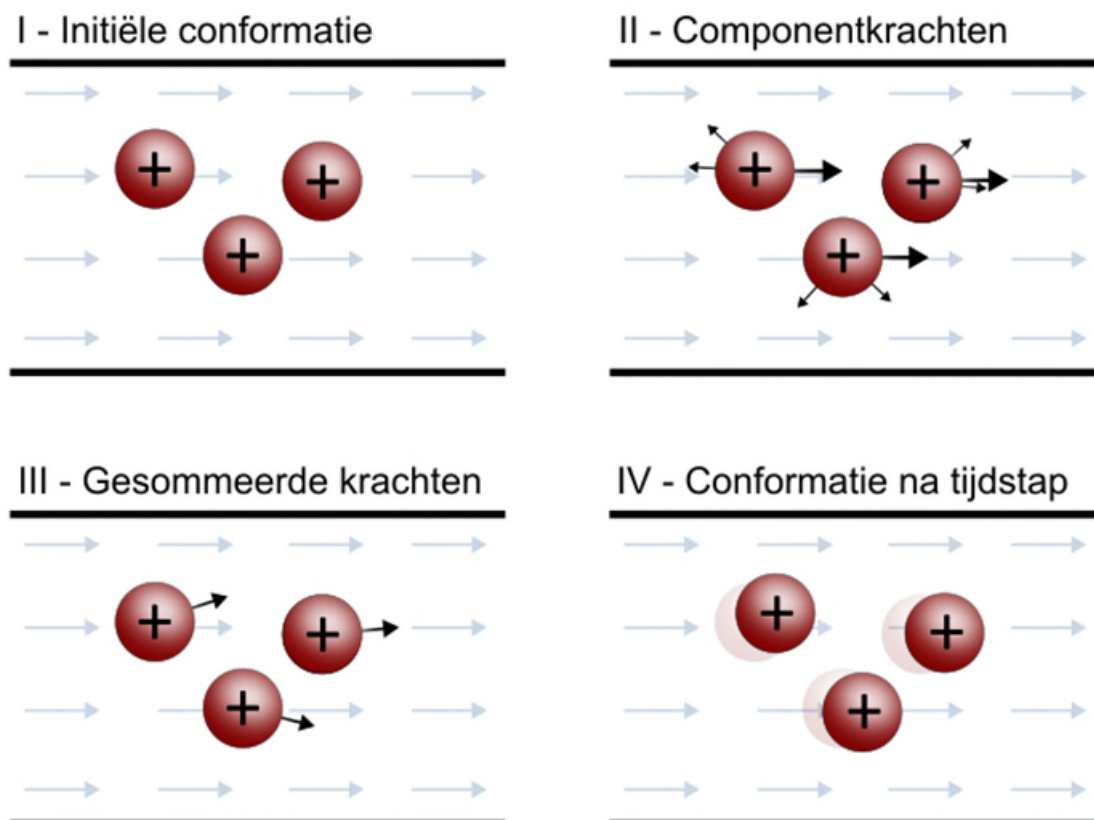
In dit rapport wordt eerst een overzicht gegeven van de verschillende bestaande dynamicasimulaties en de mogelijkheden die dynamicasimulaties te bieden hebben voor de drinkwaterzuivering. Vervolgens worden zes zuiveringsmethodes besproken, en worden per zuiveringsmethode een aantal manieren voorgesteld om dynamicasimulaties toe te passen. Bij deze voorstellen wordt kort toegelicht wat de verwachte opbrengst en de mogelijke valkuilen zijn. Vervolgens wordt een uitgewerkt voorstel, handleiding en concreet plan gegeven voor een dynamicasimulatiestudie met opbrengsten die nuttig zijn voor de waterzuiveringstechnologie.

2 Dynamicasimulaties

2.1 Omschrijving dynamicasimulaties

Dynamicasimulaties zijn computersimulatiemethodes die gebruikt worden om meer informatie te verkrijgen over een dynamisch systeem. Het zijn *tijd/ruimte*-simulaties: de *plaats* van zekere elementen in het systeem wordt gedefinieerd, en de evolutie van deze elementen in de *tijd* wordt berekend. Zo voorspelt men het gedrag van de elementen in een systeem in de tijd.

Simulaties worden uitgevoerd zoals grafisch weergegeven in Figuur 1, met als voorbeeld geladen deeltjes in een stromende vloeistof. De simulaties worden uitgevoerd in opvolgende stappen. In stap 1 definiëren we een initiële conformatie: we definiëren de omgeving, en de verschillende elementen van het systeem in die omgeving. Voor deze omgeving en systeemelementen definiëren we ruimtelijke locaties. In stap 2 berekenen we de krachten die op elk element in het systeem worden uitgeoefend. In ons voorbeeld ondervinden de deeltjes een kracht naar het uiteinde van de pijp door de stromende vloeistof, en ondervinden ze ook onderling repulsieve krachten door hun lading. Andere krachten worden hier niet in acht genomen. In stap 3 sommeren we de krachten op elk deeltje tot een netto resulterende kracht, en ook zijn *richting*. Vervolgens vindt stap 4 plaats: elk deeltje beweegt zich naar de ervaren netto kracht gedurende een bepaalde, vooraf gedefinieerde tijd. Dit wordt de *tijdstap* of *timestep* genoemd. Aan het eind van stap 4 is een nieuwe ruimtelijke locatie voor elk systeemelement berekend. Een



Figuur 1: Grafische representatie van de verschillende opvolgende stappen van een dynamicasimulatie. We nemen het voorbeeld van geladen deeltjes in een pijp met stromende vloeistof. I) De initiële conformatie van het systeem; II) het krachtenplaatje met alle componentkrachten op elk element; III) netto krachten op elk element; IV) nieuwe conformatie na uitwerking van de netto krachten over één stap in de tijd.

volledige simulatie bestaat uit het eenmalig uitvoeren van stap 1, en dan herhaaldelijk en iteratief stappen 2 tot 4. Deze iteratie wordt zo vaak herhaald totdat er een gewenste tijdsspanne gesimuleerd is. [1, 2, 3, 4]

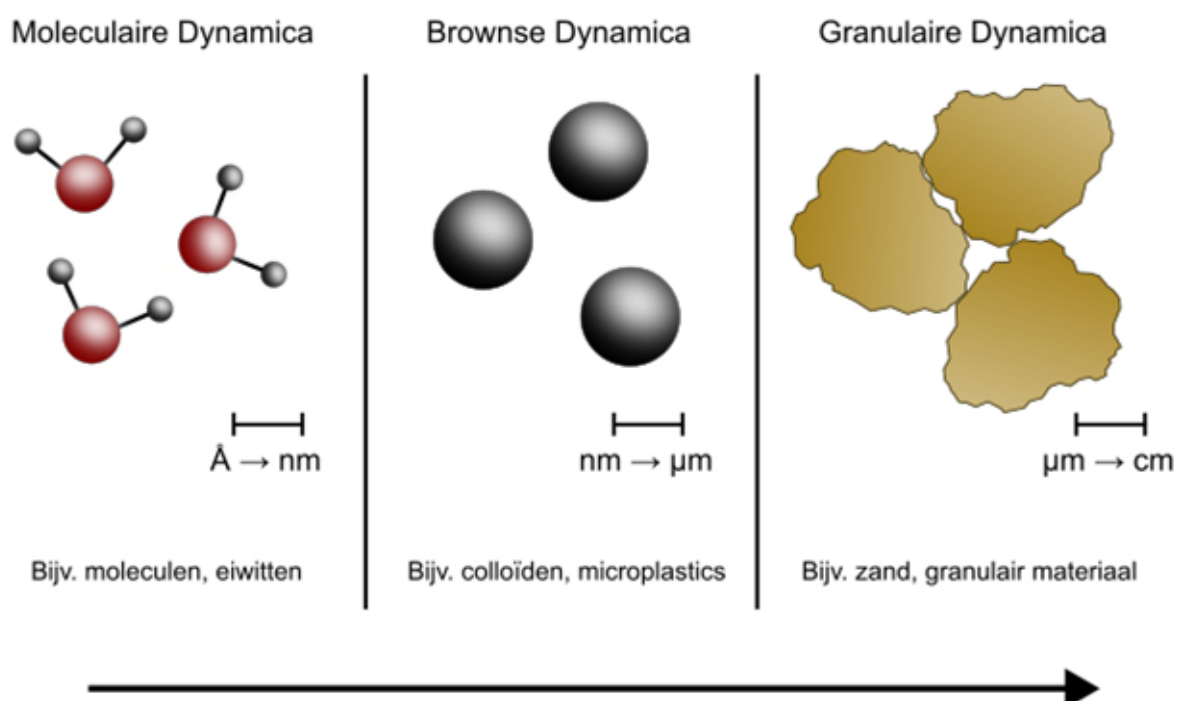
Ontwikkelingen in het gebied van de computertechnologie van de laatste decennia stelt ons in staat om systemen met steeds (i) meer elementen, (ii) langere tijdsschalen en (iii) betere precisie te simuleren. Er zijn vele keuzes die gemaakt kunnen worden voor het type dynamicasimulaties, maar het kiezen van een juiste tijdstapgrootte is cruciaal. Aan de ene kant moet er niet een te grote (lange) tijdstap gebruikt worden, omdat de simulatie dan van de werkelijkheid af zal wijken – immers, in de werkelijkheid veranderen krachtenplaatjes continu, en niet stapsgewijs als in een dynamicasimulatie. In de beginstadia van een simulatie met te grote tijdstappen zullen discrepanties tussen simulatie en werkelijkheid vrij klein zijn, maar hoe meer tijdstappen er zijn genomen, hoe groter deze discrepanties zijn en hoe minder representatief de simulatie wordt. Aan de andere kant is de keuze voor een te kleine (korte) tijdstap problematisch aangezien omdat er dan simpelweg meer berekend moet worden, en de rekentijd om de simulatie uit te voeren wordt dan erg groot.

2.2 Drie typen dynamicasimulaties op verschillende schaal

In de familie van dynamicasimulaties bestaan drie grote subklassen:

- Moleculaire dynamicasimulaties
- Brownse dynamicasimulaties
- Granulaire dynamicasimulaties (Discrete Element Methode).

Elk van deze drie beschrijft systemen van verschillende grootte, en gaat daarom uit van verschillende typen krachten. Moleculaire dynamicasimulaties (MD) simuleert elementen van moleculaire grootte, dit zijn vaak individuele atomen of moleculen. Vaak is de beweging van atomen *ballistisch*: hun beweging verandert alleen door een botsing met een ander atoom uit het systeem. [5] Daarom is frictie hier niet van belang, omdat er niets is om



Figuur 2: Grootteschalen voor moleculaire dynamicasimulaties. Moleculaire Dynamicasimulaties worden uitgevoerd op moleculaire grootte, dwz. enkele Ångström tot nanometers; Brownse Dynamicasimulaties worden uitgevoerd op colloïdale grootte, dwz. enkele nanometer tot enkele micrometer; en Granulaire Dynamica worden uitgevoerd voor de grootste systemen, dwz. groter dan micrometers.

frictie aan te genereren. Op de MD-schaal worden gebruikelijk bewegingen en interacties van/tussen eiwitten of organische macromoleculen gesimuleerd, voornamelijk om meer te leren over hun ruimtelijke conformatie of hun adsorptiegedrag. [6, 7, 8, 9]

Brownse dynamicasimulaties (BD) geven informatie over grotere systemen: hier worden elementen van ongeveer 1 nm tot $\pm 10 \mu\text{m}$ gesimuleerd, typisch colloïden of microplastics. [10] De beweging van deeltjes op deze grootte is niet ballistisch, maar wordt vaak als *Browns* beschreven: Brownse deeltjes bevinden zich vrijwel altijd in een medium van gas of vloeistof, en ervaren daardoor, in tegenstelling tot moleculaire systemen, wél frictie. De deeltjes worden namelijk afgeremd door botsingen met omringende gas- of vloeistofmoleculen. Hierdoor remmen deeltjes af tussen verschillende botsingen. De grootte van de deeltjes bepaalt de grootte van de frictiekracht, welke bij colloïdale systemen en BD zó groot zijn dat alle effecten van traagheid verwaarloosd kunnen worden. [11] Met traagheid bedoelen we de effecten zoals beschreven in Newton's eerste wet: objecten die in beweging zijn, bewegen zich voort in een rechte lijn totdat er een externe kracht op het object wordt uitgeoefend. Voorbeelden van toegepaste BD-simulaties zijn microplastics in water of nanodeeltjesaggregatie als in het coagulatie-flocculatieproces. [12, 13]

Tenslotte zijn er ook nog granulaire dynamicasimulaties (GD), die vaker Discrete Element Method (DEM)-simulaties worden genoemd. In deze simulaties worden deeltjes groter dan $1 \mu\text{m}$ gesimuleerd en als granulair beschouwd, wat betekent dat ze zodanig groot zijn dat thermische beweging verwaarloosd kan worden. Krachten als zwaartekracht spelen dan wel weer een significante rol, wat in MD en BD vaak verwaarloosd wordt. Vaak is voor GD rotationele beweging ook belangrijk, aangezien granulaire deeltjes niet goed door sferische deeltjes gemodelleerd kunnen worden. Voorbeelden van GD-toepassingen zijn de bepakkingsstructuur van zand in een zandfilter, of de beweging van sediment in vloeistoffen. [4, 14, 15]

In typische implementaties van deze drie simulatiemethoden worden dus verschillende krachten wel of niet meegenomen. Welke kracht bij welke simulatie over het algemeen wordt meegenomen is te vinden in tabel 1.

Tabel 1: overzicht van gebruikelijke krachten die geïmplementeerd worden bij verschillende simulatiemethoden

Kracht of effect	Moleculaire dynamica	Brownse dynamica	Granulaire dynamica
Traagheid (historische effecten)	✓		
Brownse beweging (thermische beweging, willekeurige schopjes)		✓	
Zwaartekracht			✓
Extern aangelegde velden (elektrisch, magnetisch)	✓	✓	✓
Inter-elementinteracties, zoals bijvoorbeeld:			
Elektrostatistische interactie	✓	✓	✓
Van der Waals-interactie	✓	✓	
Capillaire interactie			✓

Hieronder gaan we dieper in op de drie verschillende simulatiemethoden of verschillende schaal, wat de keuzes en benaderingen zijn die er gemaakt kunnen worden, wat hun specifieke limitaties zijn en hoe deze methoden in de drinkwaterpraktijk toegepast zouden kunnen worden.

2.3 Moleculaire dynamicasimulaties

Bij moleculaire simulaties zijn (enkele) atomen de individuele elementen in het systeem. Moleculen bestaan uit aan elkaar verbonden atomen. Binnen dit type van simulatie kunnen vele keuzes gemaakt worden voor verschillende modelleringsniveaus, die in verschillende mate de werkelijkheid beschrijven. De keuze is vaak een afweging tussen het detailniveau van de modellen en de berekeningstijd. De grootste keuzes die men vaak maakt in deze simulaties zijn:

- Het type krachtenveld – d.w.z. de interacties tussen verschillende atomen in het systeem
- Vrije ruimtetraden of een grid-type ruimte
- Impliciete of expliciete vloeistofmedia.

De begrippen worden hieronder verder toegelicht.

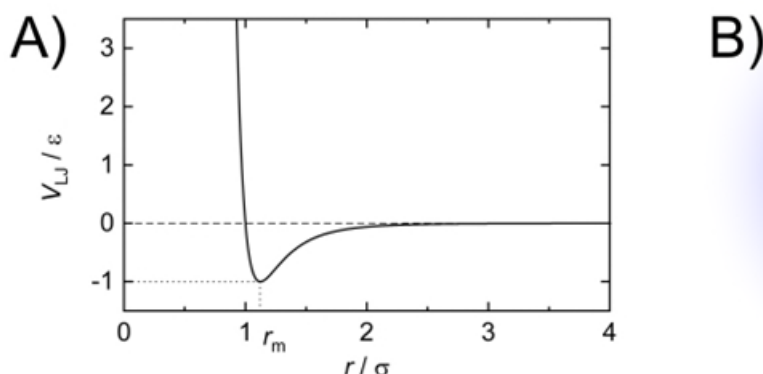
2.3.1 Krachtenvelden

De grootste keuze voor MD-simulaties ligt bij de keuze voor het krachtenveld, waarin men de interacties tussen verschillende elementen in het systeem definieert. Als voorbeeld, een positief geladen deeltje zal een zekere repulsieve kracht uitoefenen op een ander positief geladen deeltje; de sterkte van de repulsieve kracht, als functie van de afstand tussen de twee deeltjes, wordt gedefinieerd door het krachtenveld. De keuze voor een krachtenveld is cruciaal en welke effecten meegenomen worden hebben een groot effect op het uiteindelijke resultaat van de simulatie. [16]

Een voorbeeld van een eenvoudig krachtenveld is de toepassing van de Lennard-Jones (LJ) potentiaal, weergegeven in Figuur 3A. [17] In dit krachtenveld heeft elk atoom een onderlinge interactie (het atoom *interageert*) via de LJ-potentiaal. Een potentiaal geeft de energie tussen twee deeltjes als functie van de afstand tussen die deeltjes, en de resulterende kracht op de deeltjes kan berekend worden door de afgeleide van de potentiaal naar afstand:

$$F = \frac{dV_{LJ}}{dr}$$

De LJ-potentiaal geeft een positieve energie (ongunstig) als twee deeltjes elkaar overlappen, is negatief (gunstig) als de twee deeltjes dicht bij elkaar zijn, en gaat naar nul zodra de deeltjes ver van elkaar verwijderd zijn. Dit reflecteert de werkelijkheid, aangezien atomen niet willen overlappen, maar zich wel attractief gedragen op korte afstand door de van der Waals-interactie. In Figuur 3A is de potentiaal tussen twee deeltjes (V_{LJ}) uitgezet tegen de afstand tussen die twee deeltjes. In Figuur 3B wordt de resulterende krachtenveld grafisch weergegeven: het rode deeltje interageert met zijn omgeving door het blauwe veld. Hoe blauwer het veld, hoe sterker de aantrekkingskracht zou zijn, zou er een tweede deeltje op dat punt in het veld bestaan. In het rode gedeelte is de kracht dan repulsief.



Figuur 3: Lennard-Jones potentiaal en grafische weergave van een potentiaalveld. A) Lennard-Jones potentiaal, geplot als functie van de center-to-center afstand tussen twee deeltjes. B) Grafische weergave van het potentiaalveld van een deeltje. Hoe dieper blauw, hoe lager de interactie-energie tussen het centrale deeltje en een hypothetisch tweede deeltje op dat punt. De kracht op dat tweede deeltje is de afgeleide van de interactie-energie naar de afstand.

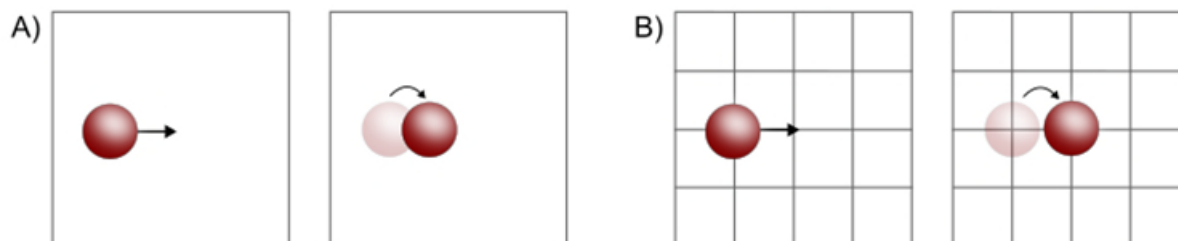
In het geval van moleculaire dynamicasimulaties is één van de grootste keuzes welk krachtenveld wordt toegepast, en vaak ook in hoeverre kwantummechanische effecten worden meegenomen in de berekeningen. Hier zijn globaal drie keuzes in: (i) klassieke modellen, (ii) kwantummechanische modellen, of (iii) hybride kwantummechanisch-klassieke modellen. [18, 19, 20] Klassieke modellen zijn empirische of paarpotentiaalmodellen, en zijn vaak potentialen die gebaseerd zijn op experimentele observaties of modeltheorieën. De Lennard-Jones potentiaal is een paarpotentiaal. Moleculaire bindingen worden hier vaak benaderd door harde bindingen die kunnen roteren en strekken, en niet breken of veranderen. Klassieke modellen kunnen dan ook alleen processen goed beschrijven waar chemische reacties of bindingsbrekingen geen rol spelen, zoals eiwitvouwgedrag. De computationele kosten hiervan schalen met het aantal elementen n met n^2 . Deze schaling wordt in de computerwetenschappen aangegeven met de *grote-O-notatie*, in dit geval $O(n^2)$. Een goede keuze van het type simulatie en de bijbehorende algoritmes kan een significante verbetering veroorzaken, en kan bijvoorbeeld het verschil zijn tussen $O(n^2)$ en $O(n)$. [21]

Kwantummechanische modellen zijn gedetailleerdere modellen gebaseerd op of gecombineerd met de Density Functional theory (DFT), en stellen ons in staat om complexere processen zoals chemische reacties en bindingsbrekingen te simuleren. Density Functional theory is een theorie die de kwantummechanische effecten van atomen en moleculen berekent. Dit is computationeel wel erg duur ($O(n^3)$), en deze simulaties kunnen alleen voor kleine moleculen en op kleine tijdschalen uitgevoerd worden. [22] Voorbeelden van MD-simulaties gecombineerd met DFT-berekeningen zijn *ab initio* MD, of Born-Oppenheimer MD. [23] Deze methoden berekenen de kwantummechanische toestand van de electronorbitalen voor elke berekende tijdstap in de simulatie, aan de hand waarvan de kracht tussen twee atomen berekend kan worden. Redelijkerwijs kan men van deze type simulaties verwachten dat ze een atomair systeem voor enkele picoseconden kunnen simuleren.

Tenslotte zijn er hybride modellen, die vaak gebaseerd zijn op klassieke modellen, maar uitgebreid worden om een specifiek fenomeen te kunnen beschrijven wat niet gevat kan worden in traditionele klassieke modellen. Een voorbeeld is polarizeerbare potentialen, waar de atomen zich gedragen als klassieke deeltjes (vaste balletjes) maar waarbij partiële ladingen worden meegedragen met het molecuul. [24] Vaak zijn deze stationair ten opzichte van één van de atomen, wat ervoor zorgt dat de computationele kosten weer schalen met $O(n^2)$. Deze krachtenvelden stellen ons in staat polaire interacties te modelleren binnen redelijke tijdschalen, wat in waterige en adsorptieprocessen een grote rol speelt. [25]

Een andere keuze binnen de krachtenveld is de keuze voor paarpotentialen. Paarpotentialen betekent dat twee deeltjes alleen met elkaar interageren en dat de verdere omgeving geen invloed heeft op deze interactie.

Paarpotentialen nemen omgevingsinvloeden wél mee. Paarpotentialen zijn de meest gemaakte keuze, maar reflecteren de werkelijkheid minder goed. Daarentegen zijn paar potentialen computationeel zeer duur en erg complex om te implementeren, en worden daarom in de praktijk niet vaak toegepast. [26]



Figuur 4: Grafische representatie van een vrije of een grid-gebaseerde simulatie. A) Vrije simulatie, waar elementen vrij door de hele ruimte kunnen bewegen. Het deeltje zal zich precies verplaatsen naar de gegeven krachten en tijdschalen. B) Grid-type simulatie. Een kracht in een bepaalde richting zorgt ervoor dat een deeltje zich over het grid verplaatst naargelang de richting en de grootte van die kracht.

2.3.2 Grid gebonden of vrije beweging

Een andere keuze die gemaakt kan worden is of deeltjes zich vrij over de ruimte kunnen verdelen, of dat de deeltjes slechts op bepaalde plekken (punten op een grid) in de ruimte kunnen bevinden. Vaak wordt bij de laatste keuze een Lattice-Boltzmann-methode toegepast: deeltjes kunnen alleen bestaan op punten van een driedimensionaal grid. Als een deeltje naar een bepaalde richting wordt gestuurd door de krachten die erop uitgeoefend worden, zal het naar de locatie gestuurd worden die het dichtstbijzijnd op dat grid ligt. Dit betekent dat vrijheidsgraden worden ingeperkt, wat een positief effect heeft op de berekentijd van de simulatie. Echter gaat dit wel ten koste van de representativiteit. Deze simulaties kunnen echter vaak de werkelijkheid nog goed benaderen. Ook is het zo dat de fijnheid van het grid de computationele kosten van de simulatie beïnvloedt: vaak is de fijnheid van het grid een balans die gevonden moet worden. Aan de ene kant is een fijn grid computationeel duur, aan de andere kant kan een grid met grote stappen niet altijd de werkelijkheid goed beschrijven. [27, 28]

2.3.3 Impliciet of expliciete vloeistofmedia

Tenslotte is één van de grote keuzes die gemaakt kan worden of de vloeistofmedia-moleculen gesimuleerd worden of dat er een type veld wordt gesimuleerd die de gemiddelde effecten van dit vloeistofmedia nabootst. Het expliciet simuleren van vloeistofmedia-moleculen houdt in dat deze vloeistofmedia -moleculen ook als moleculen worden gesimuleerd. Het impliciet simuleren hiervan houdt in dat de effecten van het oplosmiddel worden gesimuleerd door een veldmodel op de elementen in het systeem. Een simulatie met impliciete media kosten minder berekentijd, maar kunnen afwijken van de werkelijkheid aangezien de werkelijkheid altijd complexer is dan een model van het medium. [29]

2.4 Brownse dynamicsimulaties

Als de gesimuleerde elementen tussen 1 nm en 10 μm groot zijn, spreken we vaak van colloïdale deeltjes. Deze deeltjes ervaren een willekeurige, Brownse beweging doordat individuele moleculen tegen deze deeltjes aan botsen, en de willekeurige “schopjes” geven de Brownse beweging het willekeurige, random-walk karakter. Zijn deeltjes kleiner dan 1 nm, dan beweegt het zich grotendeels ballistisch; is het deeltje groter dan 10 μm , dan zullen de schopjes van individuele moleculen uitmiddelen en zullen de impulsen van individuele moleculen niet toereikend zijn om een massief deeltje in beweging te brengen. In de range tussen deze extremen is de Brownse beweging significant, en het simuleren van componenten op deze grootte wordt daarom Brownse dynamicsimulaties genoemd. Het grootste verschil tussen MD en BD is dat MD dus ballistische beweging aanneemt: deeltjes bewegen zonder verlies van snelheid tot het moment dat ze op een ander deeltje botsen. BD-

simulaties zijn traagheidsvrije simulaties: hier wordt aangenomen dat de beweging van een deeltje sterk wordt afgeremd door zijn omgeving, en dat de frictie met de omgeving ervoor zorgt dat de deeltjes snel tot instantaan afremmen zonder dat deeltjes eerst moeten botsen met andere deeltjes. [30, 31]

Voor simulaties van Brownse dynamica is de rekentijd ook afhankelijk van de hoeveelheid componenten in het systeem en de complexiteit van de interacties, en daarom worden ook vaak aannames gedaan om het geheel te vereenvoudigen. De type aannames zijn grotendeels hetzelfde als bij moleculaire dynamica-simulaties, met als voornaamste keuzen het type krachtenveld (de deeltjes-deeltjesinteracties), de vrije ruimtegraden, en het type vloeistofmedium. De verschillende componenten worden vaak gesimuleerd door een sommatie van verschillende krachten en mogelijk een externe veldkracht (bijvoorbeeld een externe stromingskracht). Keuze voor een grid en voor het type vloeistofmedium hangt af van hoe belangrijk het type ordening en de vloeistofcomponenten zijn voor de uitkomsten van de simulatie.

2.5 Granulaire dynamicasimulaties (discrete element method)

Granulaire deeltjes zijn deeltjes die te groot zijn om Brownse beweging te ervaren. De dynamica van zulk soort deeltjes wordt dan ook vaak gedomineerd door zwaartekrachtseffecten. Complexe geometrieën zijn ook veel voorkomend in zulke deeltjes, en rotationele componenten zijn ook vaak belangrijk. Dit maakt de uitdagingen voor zulke type simulaties anders dan voor de simulaties op kleinere schaal, maar de grote lijnen zijn hetzelfde en dezelfde versimpelingen kunnen toegepast worden bij deze methode.

Hier is het ook interessant om te vermelden dat GD (en ook BD) vaak gecombineerd wordt met Computational Fluid Dynamics (CFD), om deeltjes in een vloeiend vloeistofmedium te simuleren. Door middel van CFD wordt de beweging van de vloeistof op tijdstip t gesimuleerd, waarna het krachtenplaatje (als in Figuur 1) kan worden opgesteld en een GD-iteratie kan worden uitgevoerd. Met de nieuwe locaties van de deeltjes kan opnieuw de vloeistofbeweging worden bepaald voor tijdstip $t + \Delta t$ en een nieuwe GD-iteratie uitgevoerd, enzovoort. Door de CFD- en GD-stappen af te wisselen kan in de simulatie worden meegenomen dat de deeltjespositie de vloeistofstroom beïnvloedt, en andersom dat de vloeistofstroming de deeltjesbeweging beïnvloedt. [32, 33]

2.6 Praktische benodigheden voor uitvoering dynamicasimulaties

De berekentijd die op praktijkschaal nodig is voor dynamicasimulaties, is erg afhankelijk van de grootte van en de hoeveelheid elementen in de simulatie. Om deze type simulaties goed uit te kunnen voeren heeft men een goede computationele infrastructuur nodig die parallele berekeningen goed ondersteunt. Recentelijk hebben GPU's (graphics processing units) ervoor gezorgd dat dynamicasimulaties een ordegrrootte sneller berekend kunnen worden in vergelijking met de oudere CPU's (central processing units). De nodige computationele infrastructuur kan een lokale computer of computernetwerk zijn, maar high-performance computing-infrastructuren zoals het Nederlandse SURFsara, het Zweedse SNIC/NAISS en het HILBERT-cluster aan de universiteit Düsseldorf zijn voorbeelden waar medewerkers van KWR ervaring mee hebben. Voor de meeste berekeningen (MD, BD en GD) zoals beschreven in dit document is toegang tot deze infrastructuren een vereiste.

Er bestaan vele verschillende softwarepakketten die de hierboven genoemde types simulaties ondersteunen, zowel betaalde als open source. Een veelgebruikt open source softwarepakket in de moleculaire- en Brownse dynamicasimulaties is LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively parallel simulator) die goed geoptimaliseerd is om parallele berekeningen uit te voeren. [34] Daarnaast is voor granulaire dynamica de software LIGGGHTS (LAMMPS-improved for general granular and granular heat transfer simulations) vrij beschikbaar. [35] Deze veelzijdige softwarepackages zijn ook toegespitst op het type simulaties waar KWR geïnteresseerd zou zijn: simulatie in atomaire en deeltjessystemen, mogelijk met externe flow, en interacties tussen

deeltjes en externe oppervlakten. Deze simulaties zijn interessant voor KWR omdat deze processen ten grondslag liggen aan zuiveringsprocessen.

2.7 Verwachtingen van dynamicasimulaties

Dynamicasimulaties kunnen een extreem grote hoeveelheid elementen bevatten, maar zijn gelimiteerd in de tijd die het kost om het systeem te berekenen. Representatieve outputs die men kan verwachten voor elke type simulatie worden hieronder beschreven aan de hand van specifieke voorbeelden.

Van moleculaire simulaties kan men verwachten dat het folding-proces van een gemiddeld eiwit of vergelijkbaar complex organisch molecuul te kunnen simuleren: dat wil zeggen, het gedrag van een eiwit van 15 kDa (ongeveer 130 aminozuren, 2500 atomen) gedurende 3-30 ns in een expliciet oplosmiddel met ionen. Deze berekening duurt afhankelijk van de computationele capaciteiten van de infrastructuur 1 dag tot enkele weken. [36] Een ander voorbeeld is een simulatie van een DNA-strand van 12x2 aminozuren (10kDa) in een koolstof nanobuisje van 1.5 nm in diameter en 8 nm in lengte, die ongeveer 10-100 ns kan simuleren. [37] Een impliciet oplosmiddel kan hier een ordegrootte versnelling opleveren, maar dit is vaak bij moleculaire dynamicasimulaties gevaarlijk omdat oplosmiddelen een grote invloed hebben op fold- en adsorptiegedrag. Adsorptie van moleculen zal een stuk langzamer zijn afhankelijk van hoe expliciet het oppervlakte wordt gesimuleerd.

Brownse dynamicasimulaties kunnen een groter systeem bereiken door hun vaker wat eenvoudigere interactiecomplexiteit en robuuster dynamisch gedrag. Voor sferische deeltjes in een impliciet oplosmiddel kunnen 10^5 deeltjes bewegend voor 10 minuten - 1 uur gesimuleerd worden, met 1 dag tot 1 week rekentijd. [38]

Voor discrete element methode-simulaties kan dezelfde ordegrootte aan rekentijd worden verwacht, als deeltjes als sferisch kunnen worden genomen en als complexere interacties als multi-body effect verwaarloosd kunnen worden. Is dit niet het geval dan kan de rekentijd met ordegroottes toenemen. [39]

3 Simulaties voor coagulatie-flocculatie

Coagulatie-flocculatie is een breed en veelgebruikt zuiveringsproces om organische stoffen, kleine negatieve ionen en andere verontreinigingen uit drinkwater te onttrekken. Het is een methode waar een aantal fysisch-chemische fenomenen samenkomen in één zuiveringsproces. Het zuiveringsproces begint met het toevoegen van flocculant aan het te zuiveren water. Zodra dit flocculant in contact met water komt, reageert het tot een slecht oplopend vast materiaal op nanometerschaal. Dit initiële proces wordt nucleatie/coagulatie genoemd. Hierna groeien deze genucleëerde deeltjes door tot grotere vlokken door onderlinge aantrekking en aggregatie. Gedurende dit proces vinden twee deeltjes elkaar, waarna ze aggregeren en zo een cluster vormen. De clusters groeien tot grote aggregaten. Onzuiverheden in het water hechten zich vervolgens aan het clusteroppervlakte. In het geval een daaropvolgende van sedimentatiestap worden de grote vlokken door zwaartekracht naar beneden getrokken en kunnen zo verwijderd worden. Een andere methode om de vlokken uit de watermatrix te verwijderen is flotatie, waar luchtbelletjes door het water worden geleid: de vlokken adsorberen zich aan het water-luchtoppervlak van een luchtbel, en wordt met de luchtbel naar het bovenoppervlak getransporteerd. Aan het oppervlak worden verzamelde vlokken dan verwijderd.

Verschillende subprocessen van dit proces zijn niet volledig begrepen, terwijl deze toch een grote invloed hebben op de uiteindelijke zuiveringsefficiëntie van het coagulatie-flocculatieproces. MD- en BD-simulaties kunnen een goede bijdrage leveren aan verdergaand begrip en verbeteringsmogelijkheden van dit proces.

Een eerste mogelijkheid om dynamicasimulaties uit te voeren toegepast op coagulatie-flocculatie, is het modelleren van het nucleatieproces. Het nucleatieproces kan in kaart worden gebracht met behulp van MD-simulaties, en welke nucleï worden gevormd bij welke condities zouden voorspeld kunnen worden. Ferrihydrietnucleatie is bijvoorbeeld een onderwerp wat veel wordt onderzocht in de literatuur en waar nog vele vragen open staan. [40, 41] Zeker het voorspellen van de condities waar nucleatie optreedt is onduidelijk. Het nucleatieproces is echter een inherent stochastisch proces waar kleine veranderingen in het systeem een erg groot uiteindelijk effect kan hebben. Nucleatie gebeurt op erg kleine tijdschalen en onder invloed van kleine vormingsenergieën. Omdat de vervolgprocessen erg afhankelijk zijn van de resultaten van het allereerste moment, zijn de kleine vormingsenergieën die aan het begin van het proces staan van groot belang voor de uiteindelijke uitkomst van het gehele proces. Omdat het om zulke kleine vormingsenergieën gaat, is het van groot belang om een goed model uit te kiezen dat ook op deze kleine energetische schaal het moleculaire gedrag goed beschrijft. Daarom zullen voor dit soort simulaties ook de meest gedetailleerde modellen gebruikt moeten worden, wat relatief veel computationele kracht vergt. [40, 42]

Een bijkomend probleem met dit nucleatieproces is, omdat de vormingsenergieën zo klein en moeilijk te meten zijn, dat het moeilijk is te vatten of het juiste wel gesimuleerd wordt. Daarom is het bij deze studies noodzakelijk om een goede statistische analyse te doen om goed te kunnen voorspellen wat de verdeling is van nucleï die ontstaan.

Een ander fenomeen dat met MD-technieken gesimuleerd kan worden is oppervlaktecoagulatie en -complexatie van verontreinigingsmoleculen aan het flocculant tijdens coagulatie-flocculatie. Hoe snel zullen, bijvoorbeeld, calciumionen complexeren aan het oppervlakte van een ferrihydriet-cluster? Hoe groot is de kans dat dit calcium zich vastzet op dit oppervlak? Er bestaan goed uitgewerkte modellen voor deze vragen, [43, 44] maar een MD-simulatie kan in meer detail antwoorden bieden. De bestaande modellen zijn gefocust op adsorptie van kleine ionen/moleculen, en adsorptie van grotere moleculen kan beter bestudeerd worden met MD-simulaties. Echter, adsorptie van té grote moleculen kunnen niet gesimuleerd worden vanwege computationele limitaties. De grens is moeilijk aan te geven (Hoofdstuk 2). Om een haalbaarheidsindicatie te krijgen kan men bij recente

wetenschappelijke studies inventariseren wat mogelijk is. [45, 46] Daarom is het goed om voor de studie het volgende te overwegen:

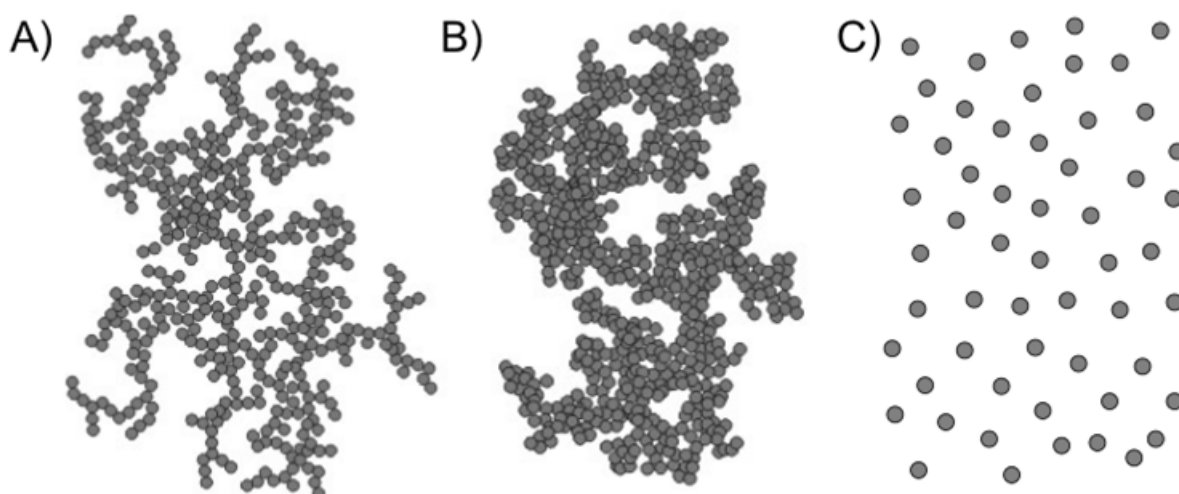
Is er een bestaand (niet-dynamica-simulatie) model dat dit al beschrijft,

- Is het adsorberende molecuul niet te groot om effectief te kunnen simuleren,
- Is de adsorptie wel representatief, en moeten er niet meerdere simulaties uitgevoerd worden om een zekere statistische zekerheid te krijgen.

Om de dynamica te simuleren die op een grotere schaal een rol spelen in coagulatie-flocculatie, kan men overwegen Brownse dynamica-simulaties uit te voeren. Eén van de vragen die spelen tijdens het coagulatie-flocculatie proces is de retentie van water door geflocculeerd materiaal; meestal bevat geflocculeerd slib nog meer dan 90% water en vaak zelfs >99%. Omdat dit water moeilijk af te scheiden is, is het niet alleen zonde van gezuiverd water, maar brengt het ook extra kosten met zich mee doordat slib ook afgevoerd moet worden met het extra gewicht van het water. Deze retentie komt door de vorm van de vlok: de vorm kan vrij goed beschreven worden door een open, fractaal-achtige structuur. In deze open structuur blijft water makkelijk zitten en is moeilijk eruit te krijgen. [47] Daarnaast is de structuur belangrijk voor de hoeveelheid verontreinigingen die onttrokken worden aan de watermatrix door het vlokje. [48]

Deze structuur wordt bepaald door de interacties tussen verschillende flocculant- en verontreinigingsdeeltjes. Een voorbeeld van verschillen tussen de mogelijke structuren is te vinden in Figuur 5: afhankelijk van de condities in het water kunnen de uiteindelijke clusters een open (Fig. 5A) of gesloten (Fig. 5B) structuur vormen, of soms zelfs helemaal geen structuur (Fig. 5C). [49]

BD-simulaties kunnen uitgevoerd worden om de structuur van een cluster te voorspellen aan de hand van de condities in welke de clusters gevormd worden. Zodoende kan er voorspeld worden hoeveel water er wordt vastgehouden, en kan het lastige probleem van waterretentie in kaart worden gebracht en mogelijk worden verbeterd. Daarnaast is het kennen van de structuur van een flocculatie-aggregaat van groot belang voor het goed modelleren van coagulatie-flocculatie, waarvoor nu verschillende projecten bij KWR lopen. In deze projecten wordt over het algemeen een bepaalde structuur voor deze clusters aangenomen, en BD-simulaties kunnen helpen om deze structuur beter in kaart te brengen.



Figuur 5: Grafische representaties van verschillende vlokstructuren bij coagulatie-flocculatie. Afhankelijk van de interacties tussen verschillende deeltjes kunnen A) open structuren; B) gesloten structuren of C) überhaupt geen structuren gevormd worden. Omdat de interacties vrijwel uitsluitend bepaald worden door het materiaal van de deeltjes en de waterparameters (de belangrijkste is zoutconcentratie), kan met BD voorspeld worden welk type structuur er gevormd wordt.

4 Simulaties voor snelle zandfiltratie

Het voornaamste doel van snel zandfiltratie is de verwijdering van geprecipiteerd materiaal en deeltjes. Daarnaast worden ladingsdragende deeltjes en positief geladen ionen ook verwijderd.

Daarom liggen veel vraagstukken m.b.t. snelle zandfiltratie bij:

- Welke chemische stoffen adsorberen op een zandfilter, en bij welke watermatrix?
- Hoeveel vast materiaal wordt gefilterd door een zandfilter en kunnen we daar grip op krijgen?
- Welk vast materiaal (bijvoorbeeld ijzeroxide) breekt door het filter heen en hoe wordt deze doorbraak beïnvloed?

Een methode om de eerste vraag te beantwoorden zijn MD-simulaties. Een methode voor de tweede en derde vraag zouden BD-simulaties (mogelijk in combinatie met CFD) zijn. Hier zijn in het verleden door KWR ook onderzoeken naar gedaan. [50] Hieronder gaan we in op deze vragen.

Moleculaire interacties tussen zand en materiaal in de watermatrix

Eén van de meest voorkomende reacties die plaatsvindt tijdens snel zandfiltratie is heterogene ijzeroxidatie van ijzer(II) naar ijzer(III), waar het ijzer(III) zich vervolgens bindt aan het oppervlakte van een zanddeeltje. Het ijzer(III) treedt vervolgens op als heterogeen oxidatiepunt waaraan nieuw ijzer(II) makkelijk kan oxideren. Aan dit punt zal het ijzer(III) makkelijker en sneller groeien in vergelijking met een “kaal” zandoppervlakte. Ditzelfde geldt ook voor mangaan(II) naar mangaan(III). Vaak groeien de twee oxides op elkaars nucleatiepunten, inclusief ijzeroxide op mangaanoxide en vice versa. Men kan de snelheid van de afzetting aan het zand modelleren met MD. Hiermee kan de omzettingsefficiëntie bepaald worden, en daarmee hoeveel ijzer zich op welk punt in het zandfilter zal bevinden. De vraag is in hoeverre dit proces goed en effectief gemodelleerd kan worden door middel van MD-simulaties. Ten eerste is het proces weer een sterk stochastisch proces zoals beschreven in het hoofdstuk over coagulatie-flocculatie. Het probleem met zulke processen is dat het sterk afhankelijk is waar en hoe het proces begint, en hoe de reactie uiteindelijk eindigt. Dit initiële punt komt zó nauw dat een hele gedetailleerde keuze van modellen noodzakelijk is voor het goed kunnen vatten van het initiële punt. Dit vergt een volledig kwantummechanisch MD-model met een diep begrip van het specifieke proces, zeker als het oxidatieproces moet worden meegenomen. Een tweede probleem is dat een zodanig stochastisch proces veelvuldig moet worden uitgevoerd om de kansverdeling goed in kaart te kunnen brengen, en dit wordt computationeel heel duur.

Filtratie van geprecipiteerd materiaal

In de wetenschappelijke literatuur zijn veel studies te vinden naar de filtratie-efficiëntie van geprecipiteerd materiaal door een zandfilter. Er wordt dan gefocust op hoe makkelijk deeltjes van een bepaalde vorm door een zandfilter heen komen. Het is eenvoudiger om concreet inzicht te krijgen van dit fenomeen ten opzichte van het vorige, aangezien dit beter en robuuster te vereenvoudigen is: moleculaire interacties zijn erg gevoelig voor specifieke, microscopische omstandigheden die moeilijk zijn te meten. Grotere systemen, zoals gesimuleerd op BD-schaal, zijn robuuster en minder gevoelig voor lokale effecten: in plaats van lokale ionposities en thermische fluctuaties (zoals bij MD) zijn deze BD-systemen meer afhankelijk van globale parameters zoals zoutconcentratie en temperatuur.

Een studie met concrete opbrengsten zou bijvoorbeeld kunnen bestaan uit een BD- of GD-simulatie waar geprecipiteerde deeltjes van bijvoorbeeld ijzeroxide door een zandfilterporie stromen. Hierdoor kan voorspeld worden hoe snel een porie verstopt raakt of hoe de stroming verandert door een gedeeltelijke verstopte porie. Daarnaast kan bestudeerd worden hoe en hoe sterk een geprecipiteerd deeltje zich hecht aan een

zandoppervlakte, en zo te leren hoe het specifieke zandgebruik en condities de precipitaatverwijdering beïnvloeden. Deze informatie kan een procesoperator de zandfilters beter helpen besturen en inspelen op een veranderende ruwwatermatrix.

De complexiteit van hoe en hoe snel een porie verstopt, zit hem in de definitie van de geometrie van het zandfilter. Als men een systeem definieert, is het de vraag in hoeverre deze simulaties representatief zijn voor real-life zandfiltratie. Daarentegen kan men wel een representatieve porie definiëren, maar hier zitten ook zaken aan verbonden waarover goed moeten worden nagedacht. Ten eerste zijn zanddeeltjes moeilijk te definiëren door hun onregelmatige vorm: wat is een representatief zanddeeltje? Ten tweede is het zanddeeltje ook onderhevig aan evolutie, ijzer(II) oxideert aan het oppervlakte en zet zich vast als ijzer(III)-oxide. Daardoor groeit het zanddeeltje en verandert de geometrie, inclusief de geometrie van de poriën. Tenslotte moet ook meegenomen worden dat de zanddeeltjes zich op een bepaalde manier zullen organiseren, en vooral de dichtheid van het zandfilter en poriegrootte hangen erg af van hoe de zanddeeltjes op elkaar gepakt (onderlinge oriëntatie) zullen zitten. Het is daarom maar de vraag in hoeverre uit deze type simulaties praktische lessen getrokken kunnen worden.

Er bestaan voor elk van de bovengenoemde problemen oplossingen die in de wetenschap getoetst zijn: om zanddeeltjes te definiëren kan fotografie/microscopie gecombineerd worden met beeldanalyse, men kan manipuleerbare geometrieën simuleren en kristalliniteits- en bepakkingsgeometrieën kunnen bepaald worden met BD-, DEM- en Monte Carlo-simulaties. Het is echter wel de vraag in hoeverre KWR de juiste instantie is om dit soort onderzoeken uit te voeren, door de gelimiteerde praktische toepassing en hoge waarschijnlijkheid dat dit omvangrijke en langdurige projecten zijn.

Het krachtenveld voor deze simulaties zal bestaan uit drie interacties: (i) de attractieve interactie tussen ijzer- en zanddeeltjes, d.w.z. de Van der Waals-interactie; (ii) de electrostatische interacties, d.w.z. de interacties tussen ladingen op de oppervlakten van ijzer en van zand; (iii) de hydrodynamica, d.w.z. het stroomgedrag van water en haar effect op de ijzerdeeltjes. De eerste twee interacties zijn goed te modelleren met een traditioneel BD-model. [51] [52] Bij gegeven condities kunnen de interacties tussen oppervlakte en deeltje goed te berekenen zijn. Hoewel hydrodynamica-effecten moeilijker vast zijn te leggen, bestaan er goede modellen in de literatuur om dit te kunnen kwantificeren. [52]

De grootste vraag bij het simuleren van deze systemen is de vraag waar de vereenvoudigingen in te bouwen zijn. In een simulatie waar de praktische inzetbaarheid centraal staat, zijn adsorptiesimulaties op moleculaire schaal waarschijnlijk niet het meest nuttig – in hoeverre zijn deze type simulaties representatief voor de werkelijkheid, meegenomen dat de chemische oppervlakte van de zanddeeltjes constant verandert? Daarom zijn de tweede, BD-type simulaties waarschijnlijk interessanter voor praktische toepassingen, maar moet wel een goede afweging gemaakt worden welke vereenvoudigingen gemaakt moeten worden terwijl de resultaten nog steeds bruikbaar blijven. Vereenvoudigingen van de structuur van een zandkorrel die een grote kans hebben om nog representatieve resultaten te blijven genereren, zijn sferische en niet-groeiende zanddeeltjes. Daarnaast zijn de computationele kosten van een volledige CFD-BD simulatiecombinatie erg groot, en waarschijnlijk kunnen al veel belangrijke parameters al voorspeld worden met een van tevoren berekend snelheidsveld, waar de kracht uitgeoefend door het water op een deeltje niet mettertijd verandert.

5 Simulaties voor actieve kooladsorptie

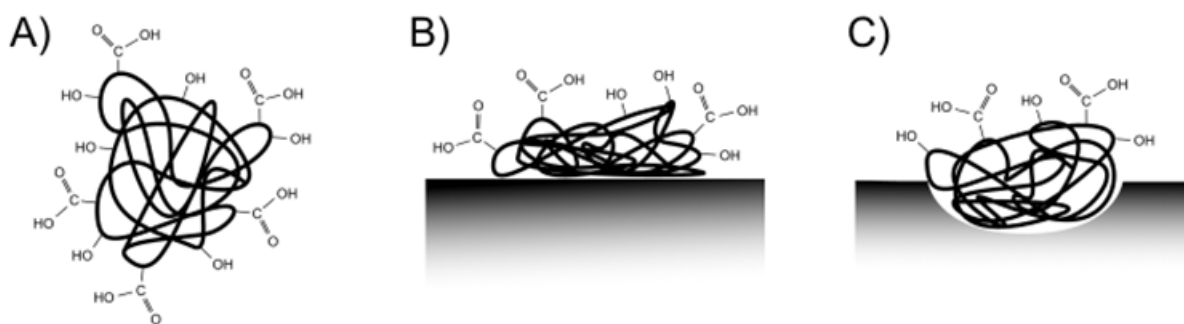
Het simuleren van molecuuladsorptie aan koolstofoppervlakten is niet alleen nuttig voor het beter begrijpen van de efficiëntie van actieve kool filtratie, ook andere toepassingen zoals adsorptie aan moleculaire zeven en koolstofmembranen kunnen hiermee worden beschreven. Daarnaast is molecuuladsorptie aan oppervlakken van belang voor processen als transport door polymeermembranen en adsorptie aan polymeerharsen ook van belang voor waterzuivering. Recente voorbeelden van gepubliceerde MD-onderzoeken naar AKF zijn de adsorptie van H_2S op vlakke kooloppervlakten, [53] en de effecten van poriegrootte en functionele groepen op het adsorberen van kleinere organische stoffen op actieve kool. [54]

Veel onderzoek wordt ook gedaan naar het gedrag of de adsorptie van moleculen in koolstofnanobuisjes (carbon nanotube, CNTs). De reden hiervoor is dat koolstofoppervlakten nooit perfect vlak zijn, en zeker actieve kool heeft een amorphe oppervlakte. CNTs zijn een goed gedefinieerde omgeving, wat betekent dat de validatie aan de werkelijkheid een stuk eenvoudiger is voor CNT-MD simulaties dan voor adsorptie op actieve kool. Dit betekent ook vaak dat de infrastructuur voor dit soort simulaties al bestaat.

De output van MD-simulaties die het meest veelbelovend lijkt voor onze doeleinden is de bindingsenergie van bepaalde organische stoffen op een actieve kooloppervlak. Aan de hand van een bindingsenergie kan een statistisch-thermodynamische beschrijving worden gegeven van de adsorptie-isotherm, waarbij wel een aantal aannames gemaakt moeten worden. [55] Omdat de simulatietijd van een simulatie te kort is, is het onwaarschijnlijk dat men ook een voorspelling kan doen van de adsorptiekinetiek. Dit betekent dat de voorspelling van de hoeveelheid moleculen die zullen adsorberen in de tijd met een gegeven mengsel van moleculen op praktische schaal niet haalbaar is. Aan de andere kant is het theoretisch mogelijk om een isotherm in te schatten bij lage concentraties OMV, maar hiervoor moeten wel veel simulaties uitgevoerd worden om tot een goede statistische analyse te komen. [55]

Voor een MD-simulatie waarbij praktische lessen over AKF en haar effectiviteit uit getrokken kunnen worden zijn een aantal zaken belangrijk om te overwegen. Ten eerste is het oppervlakte van geactiveerde kool amorf, en zal het oppervlakte gekromd en onregelmatig zijn. Dit heeft een significant effect op het adsorptiegedrag van voornamelijk grotere moleculen: een groter molecuul kan zich “nestelen” in een holte op het actieve kooloppervlak en kan zodoende een heel andere energetische toestand bereiken door andere conformatie en interactie met het oppervlak (dan op een vlak oppervlak). Op een vlak oppervlak zou de conformatie heel anders zijn, en is de bindingsenergie dus ook heel anders. Dit is grafisch weergegeven in Figuur 6: de conformatie hangt af van de vorm van het kooloppervlakte. Omdat de graad van amorfiteit erg groot is bij actieve kool en de adsorptie-energie van een groot molecuul erg afhankelijk is van de lokale structuur, zal de output van een MD-simulatie met grote organische moleculen een grote onzekerheid bevatten. Het zou ook kunnen dat men meerdere simulaties doet met meerdere oppervlaktegeometrieën, maar de computationele kosten van deze reeks MD-simulaties is onrealistisch groot.

Het type krachtenveld die voor deze simulaties is ook belangrijk. Zoals beschreven zijn er drie verschillende type krachtenveld die toegepast kunnen worden op deze systemen: klassiek, semi-kwantummechanisch, en puur kwantummechanisch. Klassieke mechanica- krachtenveldden kunnen goed het gedrag van atomen en ongepolariseerde moleculen vatten, en dus zou dit interessant zijn voor adsorptie van bijvoorbeeld simpele gassen aan een koolstofoppervlakte. Echter, de grootste uitdagingen liggen in de adsorptie van complexere en organische moleculen aan actieve kool, en bij deze moleculen speelt hun polarisatie een sterke rol. De formeel correcte manier om deze fenomenen in een krachtenveld te vatten is door het puur kwantummechanisch aan te pakken; echter, dit



Figuur 6: Grafisch weergegeven groot DOC-molecuul (bijv. humuszuur) in verschillende toestanden. Hydrofobe subgroepen zitten in de backbone, hydrofiële groepen worden door de carboxyl- en alcoholgroepen weergegeven. A) DOC in aquatische, vrije toestand. Hydrofobe groepen zijn naar binnen gekeerd, hydrofiële groepen naar de waterige omgeving. B) DOC geadsorbeerd aan een hydrofoob oppervlakte (actieve kool). Het hydrofobe interieur adsorbeert aan het oppervlakte, en de hydrofiële groepen keren naar buiten. C) DOC geadsorbeerd in een holte. Het molecuul gedraagt zich als in B), maar de conformatie is significant anders. De bindingsenergie zal daarom ook significant verschillen van B.

is een erg langdurige simulatie en de adsorptie van grotere organische moleculen is niet haalbaar om te simuleren in volledig kwantummechanische modellen. Daarom is de beste optie om dit te vatten in semi-kwantummechanische modellen. Dit zijn modellen waar de lokale polarisatie in een molecuul als volgt benaderd wordt: een massaloos maar geladen deeltje wordt meegesimuleerd, en wordt op een specifieke plek in het molecuul vastgezet. Deze benaderingen kunnen het molecuulgedrag een stuk beter vatten dan puur klassieke modellen, maar zullen de werkelijkheid niet altijd goed kunnen vatten. De lokale polarisatie kan bijvoorbeeld niet goed gemodelleerd worden door een gelokaliseerd deeltje dat “vast” in het molecuul zit; dit is een benadering die negeert dat deze polarisatie kan veranderen onder invloed van conformatieverandering, externe moleculen en krachten. Als een ander gepolariseerd molecuul of een sterk elektronegatief oppervlakte in de buurt komt van lokale polarisatie, zal deze lokale polarisatie veranderen van locatie en sterkte. Hetzelfde geldt voor waterstofbruggen, wat effectief een polair-polaire interactie is die op grote schaal zal plaatsvinden voor organische moleculen in water. Deze effecten worden niet meegenomen in semi-kwantummechanische simulaties. Daarentegen zal het wel een gekwantificeerde waarde geven die de werkelijkheid benadert, maar het is wel de vraag in hoeverre deze simulaties de werkelijkheid beschrijven.

Bij KWR is er een lang lopende interesse om meer te weten hoe humuszuren adsorberen op actieve kool, maar ook hoe deze adsorptie de adsorptie van andere organische microverontreinigingen (OMV's) beïnvloedt. MD-simulaties kunnen hierop deels een antwoord geven. De adsorptie van grote organische moleculen op een actieve kooloppervlakte is dus niet makkelijk te vatten in een MD-simulatie, maar het is ook niet eenvoudig om een humuszuur te definiëren. Humuszuren is een groep van grote organische moleculen die niet eenvoudig met één structuurformule te vatten zijn. Dit betekent dat het mogelijk zou kunnen zijn dat het simuleren van humuszuuradsorptie op actieve kool niet alleen een verdeling van oppervlakte-irregulariteit mee moet nemen, maar ook een verdeling van verschillende soorten humuszuren. De computationele kosten om het grote aantal verschillende opties te simuleren is te groot om dat praktisch te kunnen uitvoeren.

Een mogelijkheid is om de humuszuren te vervangen met een representatief molecuul dat een model is voor de brede groep van humuszuren (EBC – equivalent background compound). De onzekerheid zit dan in de keuze voor een goede EBC – hoe wordt dit gekozen? Omdat MD erg gevoelig is voor details, is het belangrijk om een goede keuze te maken die ook tot atomistisch niveau uitgewerkt moet zijn. Er kunnen wel bijvoorbeeld vergelijkende studies worden gedaan, waar een aantal voorstellen van humuszuur-moleculen worden gesimuleerd, en het verschil van adsorptiegedrag onderling wordt vergeleken. Hieruit is te leren hoe adsorptie tussen verschillende humuszuren verschilt, maar het is wel goed om hier een goed representatief humuszuur-molecuul te kiezen.

Grote polariseerbare humuszuren worden beïnvloed door het polaire water, wat een sterk effect zal hebben op de conformatie en het adsorptiegedrag van de humuszuren. Het is daarom hoogstwaarschijnlijk nodig dat de watermoleculen expliciet en semi-kwantummechanisch worden gesimuleerd in dit soort simulaties, iets wat een langere berekeningstijd met zich meebrengt. Lange-afstandseffecten worden mogelijk ook belangrijk, aangezien vele partiële ladingen de paarinteracties zullen beïnvloeden: twee ladingen interageren als functie van de afstand tot elkaar, maar voornamelijk ook als functie van de hoeveelheid ladingsdragers *tussen de twee interagerende ladingen*, iets wat in de meeste modellen niet mee wordt genomen. Dit betekent dat hier ofwel een discrepantie zal ontstaan tussen simulatie en realiteit, ofwel een complexer model geïmplementeerd moet worden om deze effecten te vatten.

Samenvattend lijkt het zo dat het toepassen van MD-simulaties voor een beter begrip en voorspelling van adsorptie van humuszuren aan actieve kool nog iets te ver weg ligt, gegeven de staat van de computationele krachtbeschikbaarheid en de staat van de kennis over AKF-adsorptie binnen de wetenschap. We raden daarom aan om over enkele jaren nogmaals te onderzoeken of nieuwe ontwikkelingen hier verandering in brengen.

6 Simulaties voor pelletontharding

Pelletontharding is een proces waar zand- of kalkdeeltjes (pellets) worden toegevoegd aan een kolom waar water van onder naar boven doorheen stroomt. Door de stroomsnelheid van het water worden de pellets naar boven in de kolom gestuwd, waarbij de kleinste deeltjes het verst in de kolom naar boven gestuwd zullen worden. Calcium en calciumcarbonaat zetten zich onder basische condities af aan het zand, en de zanddeeltjes groeien aan met calciumcarbonaat in de tijd. De deeltjes groeien met verschillende groeisnelheden, en de zwaarste deeltjes zakken uit. Eens in de zoveel tijd worden de grootste korrels weggehaald, en kleinere zanddeeltjes toegevoegd.

Ook hier zijn MD-simulaties geschikt om te onderzoeken hoe snel calcium- en calciumcarbonaat zich vastzet aan zanddeeltjes, maar ook hier spelen dezelfde problemen als bij coagulatie-flocculatie en zandfiltratie een rol. De aanhechting is onderhevig aan kleine veranderingen die een groot effect hebben, en de uitkomst hangt af van deze kleine verandering. Aan de andere kant zijn in de wetenschap succesvolle simulaties uitgevoerd naar calciumaanhechting aan het oppervlakte van calciumcarbonaatkristallen. Deze simulaties kunnen bij KWR nagedaan worden. [56] Deze type simulaties berusten wel vaak ook op kwantummechanische effecten, wat computationeel dure simulaties zijn: daarom is het van belang dat goed gekeken wordt in hoeverre praktisch inzicht verkregen kan worden met zo min mogelijk rekentijd.

Een andere waardevolle methode is de uitvoering van Brownse dynamicasimulaties met de pellets als gesimuleerd element. Dit zou inhouden dat de zanddeeltjes worden gesimuleerd in een reactor die omhoog gestuwd worden. Tegelijkertijd zal worden bijgehouden hoe groot het deeltje is en hoeveel calciumcarbonaat het al omvat, en de deeltjes groeien aan afhankelijk van de lokale concentratie calciumcarbonaat. Hiermee kan op elk moment berekend worden hoe groot de zanddeeltjes zijn en waar die dan zijn in de reactor. Zo kan bepaald worden hoe snel de deeltjes uitzakken en wanneer nieuwe zandpellets moeten worden ingebracht voor een goede ontharding. De meest succesvolle simulaties incorporeren een CFD-type simulatie. In plaats van een homogene opwaartse kracht zou men een CFD-simulatie kunnen maken naar het stromingsgedrag van de vloeistof in de tijd. Zo kunnen realistischer resultaten bereikt worden. Het is niet bekend in hoeverre dit nodig is voor het goed kunnen voorspellen van een pelletonhardingsinstallatie, of in hoeverre al goede resultaten bereikt kunnen worden door traditionele BD met een homogene opwaartse stuwkracht. Er zijn in het verleden hiervoor onderzoeken gedaan bij KWR, [57] waaruit bleek dat de simulatie van meerfasestromen veel complexiteit meebracht. Er bestaat ook een goede expertise hierover binnen de Nederlandse waterzuiveringswereld, waar ook goede informatie kan worden gewonnen over dit type projecten. [58]

7 Simulaties voor membraanfiltratie

Membraanfiltratie is een type zuivering gebaseerd op watertransport door een polymeernetwerk of het polymere membraan. De transportmechanismen van drukgedreven membraanfiltratie zijn diffusie door het membraan, convectie door de externe druk, en elektromigratie (mogelijk door een extern elektrisch veld). De selectie van welke stoffen wél of níet doorgelaten worden gebeurt op basis van sterische hindering (grootte van het molecuul en membraanporiegrootte), diëlektrische exclusie (elektrostatische repulsie membraan en molecuul) en Donnan-exclusie (exclusie van geladen moleculen door een elektrisch veld dat is opgewekt door ophoping van elektrisch geladen deeltjes aan een membraan). Afhankelijk van het proces en de stof domineert één of meerdere mechanismen.

Over het algemeen worden membranen in vier verschillende typen onderverdeeld, afhankelijk van de grootte van de poriën in het membraan:

- Reverse osmosis (RO): de kleinste poriën, in de ordegrrootte van 10^{-9} m. Hiermee worden bijvoorbeeld monovalente zouten gescheiden van de watermatrix;
- Nanofiltratie (NF): nét iets grotere poriën, waardoor meervalente zouten en kleinere organische moleculen gescheiden kunnen worden;
- Ultrafiltratie (UF): poriën in de regio van 10^{-9} tot 10^{-7} m. Met ultrafiltratie worden bijvoorbeeld eiwitten en colloïden gescheiden van de watermatrix;
- Microfiltratie (MF): poriën in de regio van 10^{-7} tot 10^{-5} m. Hiermee wordt groter materiaal zoals precipitaat en microben gescheiden van de watermatrix.

Dynamicsimulaties kunnen op verschillende manieren praktisch inzicht bieden in de processen die ten grondslag liggen aan membraanfiltratie, en oplossingen bieden aan uitdagingen binnen dit veld. Eén groot vraagstuk die binnen de membraantechnologie speelt is de redelijk lage rejectie van kleine microverontreinigingen. [59] Andere kleinere chemische eenheden zoals ionen kunnen ook lage rejecties laten zien. Moleculaire dynamica-simulaties kunnen een beter inzicht bieden in hoeverre deze kleinere elementen door een porie kunnen passeren: in het geval dat de membraanstructuur en chemische samenstelling bekend is, kan met MD-simulaties een adsorptie-energie van moleculen en ionen bepalen, wat geëxtrapoleerd kan worden naar een kans dat een molecuul aan een polymeermatrix blijft zitten ("plakkans").

Echter, de problemen die bij AKF naar voren zijn gekomen, spelen hier ook een rol. De microscopische structuur van een membraan is vaak niet goed bekend, [60] en daarom is de vertaling van verontreinigingadsorptie naar een rejectie moeilijk te maken: verontreinigingen kunnen in allerlei hoeken en gaten adsorberen, wat de adsorptie-energie en kans op adsorptie sterk verandert. Ook is het stromingsgedrag van de watermatrix is sterk afhankelijk van de membraanstructuur, en dit beïnvloedt de plakkans ook sterk.

Een belangrijke vraag die gerelateerd is aan adsorptiegedrag en die binnen de membraantechnologie speelt, is de vraag van membraanvervuiling. Dit houdt in dat (vaak colloïdaal of macromoleculair) materiaal deponeert op het membraan, wat poriën blokkeert en de werking van het membraan vermoeilijkt. Dit speelt vooral bij micro- en ultrafiltratie een rol. [61] [62] Gegeven dat de microscopische structuur en chemische samenstelling van het membraan bekend is, kan men met BD deeltjes simuleren die door de matrix heen beweegt. Vaak is het haalbaarder om microscopische structuren te bestuderen van grotere membraanporiën, aangezien deze door meerdere methoden zoals microscopie bestudeerd kunnen worden. Dit betekent ook direct dat deze studie zich zou focussen op microfiltratie. Met een systematische studie van deeltjesconcentratie en grootte, kan men voorspellen welke concentratie en grootte voor welke hoeveelheid vervuiling kan leiden. Verschillende studies naar dit onderwerp zijn al gedaan, [63] maar deze blijven vaak fundamenteel van aard. De vertaling van fundamenteel onderzoek naar de praktijk is wel degelijk mogelijk, maar vergt wel veel vooronderzoek (karakterisering van de

membraanstructuur en van de watermatrix) en computationele kracht (systematische studie naar concentratie en deeltjesgrootte).

8 UV-behandeling en geavanceerde oxidatie

UV-behandeling en geavanceerde oxidatie zijn twee waterzuiveringsmethodes waarbij UV-licht en toevoeging van oxiderende stoffen zorgt voor een verwijdering van verschillende componenten in een watermatrix. Pure UV-illuminatie is een methode die voornamelijk wordt gebruikt om de concentratie van microbiologisch materiaal te verminderen: UV-illuminatie doodt bacteriën, en door beschijning van het water met UV-licht kunnen deze microben onschadelijk worden gemaakt. Deze techniek kan ook worden toegepast om organisch materiaal te vernietigen, maar dit wordt weinig toegepast door de hoge benodigde UV-dosis en daardoor hoge kosten van dit proces zonder verdere toevoegingen aan de watermatrix.

Geavanceerde oxidatie is een techniek waarbij een oxidant zoals ozon of waterstofperoxide wordt toegevoegd aan de watermatrix, en vervolgens wordt deze matrix met UV belicht. Op deze manier worden verschillende processen stapsgewijs geïnitieerd: (i) de formatie van $\text{OH}^\cdot$ -radicalen; (ii) reactie tussen $\text{OH}^\cdot$ -radicalen en organisch materiaal en hun fragmentatie; (iii) degradatie van organische fragmenten tot stabiele afbraakproducten. De formatie van radicalen wordt bereikt door een fotochemische reactie tussen het UV-licht en de oxidanten. UV-licht bevat genoeg energie om deze oxidanten op te breken in twee gelijke fragmenten, elk een radicaal. Deze radicalen zijn sterk reactief, en reageren snel met organisch materiaal. Deze reacties leiden tot fractionering en uiteindelijk de formatie van stabiele afbraakproducten.

Er staan nog vele vragen open bij UV-illuminatie en geavanceerde oxidatie. Eén van de voornaamste openstaande vragen bij geavanceerde oxidatie is welke OMV's verwijderd kunnen worden, welke afbraakproducten gevormd worden, en hoeveel oxidant en UV-licht moet worden toegevoegd om zekere OMV-concentraties tot een goed niveau te reduceren?

Voor een beter antwoord op deze vragen zouden we graag een goed inzicht hebben in (i) hoe goed een oxidant vervalt in radicalen onder invloed van UV-straling; en (ii) hoe efficiënt een radicaal reageert met een zeker OMV. Chemische reacties zijn niet met een klassieke MD-methode te simuleren, en daarom moeten kwantummechanische effecten meegenomen worden in deze simulaties. Voorbeelden van MD-technieken waar dit wordt gedaan zijn *ab initio*-moleculaire dynamica of Born-Oppenheimer moleculaire dynamica. [64] [65] Deze methoden kunnen tot op zekere hoogte chemische reacties voorspellen, maar zijn onderhevig aan veel onzekerheid en kosten ook veel computationele kracht ($O(n^3)$).

Radicaalreacties staan binnen de scheikunde als onvoorspelbaar bekend vanwege het brede aantal mogelijke reactieproducten en -mechanismen, en hun reactiemechanisme is moeilijk vast te pinnen. Er zijn wel goede platvormen waarmee men deze reacties kan voorspellen met DFT-type simulaties. Voorbeelden hiervan zijn de B3LYP- [66] en M06-series. [67]

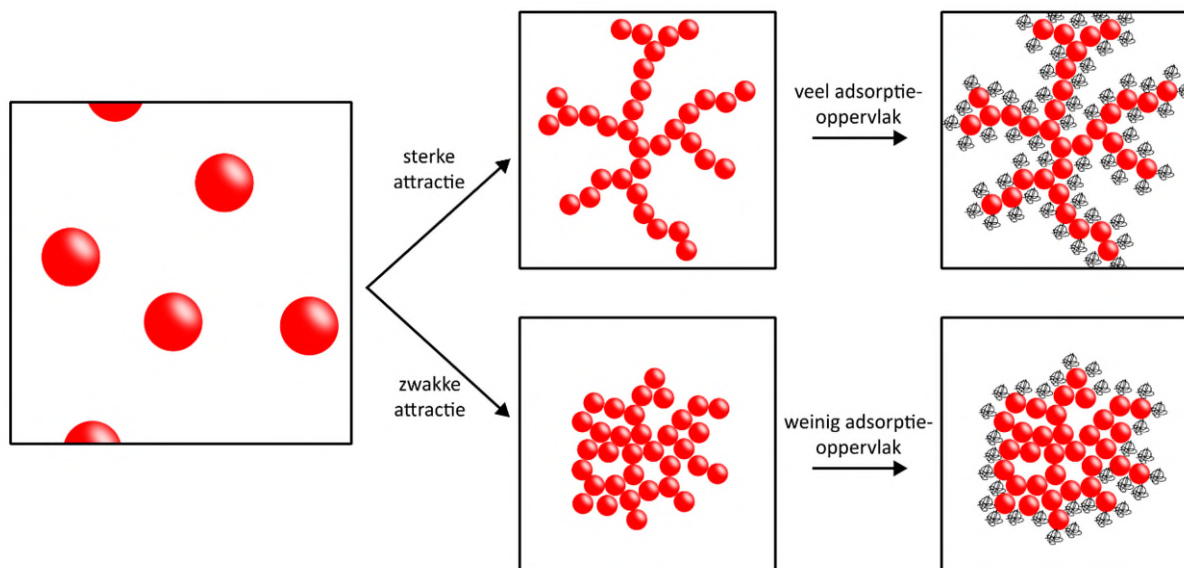
Het is belangrijk te overwegen welke reacties meegenomen worden in deze studie. DFT-gecombineerde simulaties zijn computationeel duur, en men kan verwachten dat slechts enkele picoseconden aan simulatietijd bereikt kunnen worden. Dit kan genoeg zijn voor voorspelling van een chemische reactie, maar de grotere organische moleculen kunnen mogelijk niet gesimuleerd worden door computationele beperkingen. Daarentegen is het een goede manier om te voorspellen welke afbraakproducten van een OMV te verwachten zijn, informatie die anders alleen via experimentele methoden te verkrijgen is.

9 Uitgewerkt voorstel

In de bovenstaande hoofdstukken zijn veel verschillende opties genoemd waar men moleculaire dynamica en Brownse dynamica als simulatietechniek kan gebruiken om praktisch inzicht te genereren voor de waterzuiveringstechnologie. Hieronder bespreken we het (in onze ogen) meest veelbelovende concept in meer detail, met praktische adviezen om dit uit te voeren. In de bijlage is een voorbeeldscript te vinden die gebruikt kan worden om een simulatie uit te voeren.

9.1 Coagulatie-flocculatie: Vlokform bepalen met BD

Bij coagulatie-flocculatie worden coagulantvlokken gevormd, waaraan verontreinigingen adsorberen. Hoe opener de structuur van deze vlokken, des te meer oppervlakte is er beschikbaar voor de adsorptie van verontreinigingen. Daarnaast zorgt een openheid voor snellere groei en andere parameters die het coagulatie-flocculatieproces positief beïnvloeden. [68] Hoeveel verontreinigend materiaal weggevangen zal worden door coagulatie-flocculatie is te benaderen door de vlokopenheid te voorspellen en kwantificeren. Dit wordt grafisch weergegeven in Figuur 7. Deze openheid wordt bepaald door de sterkte van de aantrekkingskracht tussen twee vlokdeeltjes. Dit wordt hierboven in hoofdstuk 3 kort besproken, en wordt uitvoeriger besproken in een recent KWR-rapport. [68] Deze aantrekkingskracht is te modelleren door een DLVO-model, wat goed de aantrekkingskracht beschrijft aan de hand van bekende inputparameters zoals zoutconcentratie, temperatuur en flocculantmateriaal.



Figuur 7: Grafische weergave van een onderzoeksvraag voor coagulatie-flocculatie met Brownse dynamicasimulaties. Coagulatievlokken bestaan uit kleine deeltjes coagulant die uitgroeien tot grote vlokken met een bepaalde vorm. Afhankelijk van de sterkte van de attractie vormen de vlokken zich verschillend, wat invloed heeft op de uiteindelijke OMV-adsorptiekwantiteit. Om van een attractiesterkte naar een vlokform te komen (pijlen sterke/zwakke attractie) kunnen BD-simulaties worden gebruikt. Hierna kan het beschikbare oppervlakte precies worden bepaald met wiskundige methoden.

Vanuit een interactiepotentiaal dat uit de DLVO-theorie te bepalen is, kan men met Brownse dynamicasimulaties uitvoeren om de vlokform te bepalen. In de praktijk is dit te doen zoals beschreven in [38]. Een software-package waarmee deze simulatie uitgevoerd kan worden is LAMMPS, [69] dat bruikbaar is voor zowel moleculaire als Brownse dynamicasimulaties. De manier waarop LAMMPS werkt is dat men een tekstfile aan het geeft als input,

waarin de simulatieparameters gedefinieerd staan. In Bijlage I wordt een voorbeeld-file gegeven met toelichtingen waarmee de bovenstaande simulaties uitgevoerd kunnen worden in LAMMPS. Eén punt waarop gelet moet worden tijdens zulke simulaties is het concept van “laterale beweging”, wat op meerdere manieren opgelost kan worden. Het diep uitleggen van dit punt gaat te ver voor dit rapport, maar een uitleg en voorbeelden van oplossingen hiervoor zijn te vinden in verschillende artikelen. [70] [71]

9.2 Deliverables, planning en kosten

In deze paragraaf schetsen we een beknopt uitvoeringsplan van een project “Dynamicsimulaties – Vlokvorm Coagulatie-Flocculatie”.

9.2.1 Deliverables

De bedoeling van dit project is om de vlokvorm bij coagulatie-flocculatie te kwantificeren. Hierbij wordt de benchmark geleverd voor de vlokvorm waarbij de watermatrix gedemineraliseerd water is. Hiernaast genereren we gekwantificeerde vlokvormen waar de watermatrix het volgende bevat:

- Niet-interagerende ionen (grotere ionische sterkte)
- Adsorberende kleinere ionen en organische stoffen (fosfaten, sulfaten, klein organisch materiaal)
- Groter materiaal (polyelektrolyten, NOM)

Daarnaast worden de temperatuur- en tijdseffecten gekwantificeerd. Waar simulaties niet mogelijk waren of waar de werkelijkheid kan afwijken van de simulaties wordt dit goed gedocumenteerd. Er wordt een overzicht opgeleverd van de vlokvorm voor een breed aantal condities die gebruikelijk zijn bij waterzuivering. Aan de hand van eerdere modellen (BTO Softsensor Flocculatie, 402045-343) wordt dit getest en omgezet in vloggrootte en adsorptiecapaciteit op een bepaald moment in de zuiveringsconditie. De oplevering kan in rapportvorm opgeleverd worden en mogelijk in presentatievorm.

9.2.2 Uitvoering

Een voorstel voor de uitvoering is als volgt.

- De onderzoeker leest zich in de stof in, wat door de hoeveelheid nieuwe technieken ruim gebudgetteerd moet worden.
- De onderzoeker bereidt de infrastructuur voor: dit omvat vergaren van de juiste computationele infrastructuur (computers, rekentijd), installeren van de simulatiesoftware (LAMMPS) en uitvoeren initiële tests en benchmark-studies.
- De onderzoeker voert de simulatiestudie uit. Dit vergt de langste tijd, en het zekerstellen dat de juiste simulatie is uitgevoerd en onvoorziene problemen oplossen kost vaak het meeste tijd.
- Na het uitvoeren van een reeks goede simulaties, wordt een data-analysestap gedaan om de data goed om te zetten naar kwantitatieve, tastbare informatie die nuttig is voor klanten. Zeker dit laatste is goed om uitvoerig te rapporteren.

Er zijn een aantal optionele kanten aan dit onderzoek. De data-analyse omvat ook het schrijven van software om van coördinaat-data naar tastbare parameters. Hier kunnen veel uitgebreidere parameters voor berekend worden, zoals vormparameters (fractaaldimensies) en vrije adsorptie-oppervlakte. Minder parameters kost veel minder tijd, maar uitgebreidere parameters kunnen meer tastbare informatie opleveren voor klanten. Daarnaast is dit nieuw onderzoek wat zeker interessant kan zijn voor de watersector en bredere wetenschap, waarover vakpublicaties of wetenschappelijke publicaties geschreven kunnen worden. De bovenstaande optionele werkpakketten zijn in het onderstaande niet gebudgetteerd.

9.2.3 Benodigheden

De benodigde computationele voorzieningen zullen voornamelijk geënt zijn op parallelle processorkracht. Het is van belang om een computer met meerdere processorcores en een ruime hoeveelheid RAM aan te schaffen of te huren. De gegenereerde files kunnen best groot worden (enkele TB) maar de prijzen voor opslag zijn niet zo hoog in vergelijking met processorkracht. Men zou kunnen overwegen om een GPU-gebaseerde processor op te zetten. MD/BD-simulaties lenen zich voor hoog-geparalleliseerde berekeningen, wat een GPU goed ondersteunt, maar LAMMPS is initieel niet geschreven voor GPU-type processing. Hier bestaan wel extensies voor. Het aanschaffen van een computer met deze specificaties kan op de lange termijn een goede investering zijn, maar cloud-gebaseerde processorkracht aanschaffen is ook een mogelijkheid (een goedkope aanbieder is bijvoorbeeld Contabo).

Met inachtneming van het bovenstaande zou een budgettering er als volgt uit kunnen zien.

Onderdeel	Planning				
	Jaar 1	Jaar 1			
		I	II	III	IV
Activiteiten					
Initieel onderzoek	8	x			
Vorbereiden simulaties	6	x	x		
Uitvoeren simulaties	20		x	x	x
Data-analyse	10		x	x	x
Opbrengsten					
Vastleggen	10				
Overdragen	5				
Publiceren					
Overige kosten					
Projectmanagement	7				
Analyses/lab					
Uitbesteed werk					
Directe kosten (computationele infrastructuur)	6				
Onvoorzien	7				
Totaal	79				

10 Conclusie en aanbevelingen

In dit rapport worden de verschillende mogelijkheden van dynamicasimulaties onderzocht voor hun haalbaarheid en praktische inzetbaarheid. Allereerst worden de verschillende dynamicasimulaties uitgelegd met de verschillende keuzes die gemaakt kunnen worden binnen deze simulatietypes. Vervolgens wordt voor zes veelgebruikte zuiveringsmethodes onderzocht welke simulatiemethoden het meest veelbelovend zijn voor het toepassen van dynamicasimulaties. Er worden per methode verschillende mogelijkheden gevonden, die met hun mogelijke opbrengsten en valkuilen worden besproken. Tenslotte wordt één van de meest veelbelovende onderzoeken gekozen en specifiek uitgelicht. Hier wordt op een praktische manier uitgelicht wat men kan verwachten van deze simulaties, wordt alles gegeven wat nodig is om de studie op te zetten, en wordt een globale tijdslijn geschetst hoe dit uitgevoerd kan worden en wat de benodigde voorzieningen daarvoor zijn.

De zes zuiveringsmethodes die onderzocht zijn waren coagulatie-flocculatie, snelle zandfiltratie, actieve kooladsorptie, pelletontharding, membraanfiltratie en UV-behandeling. Bij coagulatie-flocculatie zien we een veel kansen bij het toepassen van Brownse dynamicasimulaties op ijzervlokvorming, waar hieronder meer aandacht aan zal worden besteed. De kennis over snelle zandfiltratie kan verrijkt worden door een BD/CFD-studie, waar in het verleden bij KWR al enig onderzoek naar is gedaan. Actieve kooladsorptie lijkt voor nu een proces waar MD-simulatie te ver weg is om goed te kunnen bestuderen met de huidige computerkracht en procesbegrip. Hierom raden we aan over een aantal jaar dit opnieuw te onderzoeken. Pelletontharding is ook een methode waar BD/CFD-simulaties een goede bijdrage kunnen hebben, ook voor processturing. Hier is ook in het verleden binnen de watersector onderzoek naar gedaan. MD-simulaties voor membraanfiltratie is mogelijk, maar vaak wil men een goed gedefinieerde microscopische structuur simuleren, wat niet altijd eenvoudig te vinden is. Tenslotte wordt afgeraden om UV-illuminatie met MD-simulaties te bestuderen, door de complexiteit van radicaalreacties en de computationele kosten van de nodige kwantummechanische simulaties.

Eén van de meest veelbelovende projecten die we in dit onderzoek gevonden hebben, is het onderzoeken van de vlokform in coagulatie-flocculatie met behulp van een Brownse dynamicastudie. Hier is de zuiveringseffectiviteit afhankelijk van de *vorm* van de gevormde coagulantvlokken. Deze vorm is afhankelijk van de condities van de watermatrix en het gekozen flocculantmateriaal. Deze vorm kan echter niet op een eenduidige manier gekoppeld worden aan deze parameters, maar BD-simulaties kunnen een concrete en gekwantificeerde vorm van de coagulantvlok geven. Met deze vlokform kan worden voorspeld hoeveel “verontreinigingscapaciteit” een hoeveelheid coagulant heeft, en zou voorspeld kunnen worden hoeveel verontreinigingen er verwijderd kunnen worden door een hoeveelheid coagulant. Dit betekent dat deze processen beter gestuurd kunnen worden, mogelijk in combinatie met de opbrengsten van recent afgeronde projecten bij KWR (BTO Softsensor Flocculatie).

De beschrijvingen in dit rapport geven een handleiding voor het toepassen van dynamicasimulaties in de waterzuiveringstechnologie. Hoewel dynamicasimulaties langdurige simulaties zijn en de complexere simulaties een hoogwaardige computationele infrastructuur vergen, kunnen deze simulaties inzichten bieden die extreem duur of simpelweg onmogelijk zijn om via experimentele methoden te vergaren. Deze methoden kunnen inzichten bieden die praktisch inzetbaar zijn voor de waterzuiveringstechnologie.

Op basis van de bevindingen van het onderzoek zien we dat de watersector profijt zou kunnen hebben van het uitvoeren van een MD-, BD- of GD-studie. Er kunnen concrete opbrengsten worden behaald, waar de watersector vooral in processturing veel aan zou kunnen hebben. Echter, het is goed om bewust te zijn van de computationele beperkingen en de praktische opbrengsten in het oog te blijven houden. Voornamelijk MD-simulaties hebben een lange berekentijd en simulaties die een antwoord zouden geven aan vele prangende vragen, duren onredelijk lang

om uit te voeren. Daarnaast blijven MD- en aanverwante simulaties vaak manieren om antwoorden te geven op fundamentele vraagstukken, en minder op praktische vraagstukken. Toch zijn er verschillende opties gevonden waar praktische vraagstukken onderzocht kunnen worden met concrete opbrengsten. In dit rapport bespreken we zelfs één optie uitvoerig, inclusief handleiding en uitvoeringsplan.

11 Bibliografie

- [1] T. Hansson, C. Oostenbrink en W. F. van Gunsteren, „Molecular dynamics simulations,” *Current Opinion in Structural Biology*, vol. 12, nr. 2, pp. 190-196, 2002.
- [2] D. Frenkel en B. Smit, *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications* (3rd edition), London: Academic Press, 2023.
- [3] Z. Schuss, *Brownian Dynamics at Boundaries and Interfaces*, New York: Springer, 2013.
- [4] H.-G. Matuttis en J. Chen, *Understanding the Discrete Element Method: Simulation of Non-Spherical Particles for Granular and Multi-Body Systems*, Singapore: John Wiley & Sons, 2014.
- [5] A. Eloy, Z. Yao, R. Bachelard, W. Guerin, M. Fouché en R. Kaiser, „Diffusing-wave spectroscopy of cold atoms in ballistic motion,” *Physical Review A*, vol. 97, p. 013810, 2018.
- [6] W. Li, J. Zhang, L. Guo en Q. Wang, „Importance of Three-Body Problems and Protein–Protein Interactions in Proteolysis-Targeting Chimera Modeling: Insights from Molecular Dynamics Simulations,” *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 62, nr. 3, pp. 523-532, 2022.
- [7] M. Karplus en J. Kuriyan, „Molecular dynamics and protein function,” *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 102, nr. 19, pp. 6679-6685, 2005.
- [8] D. Petrov, D. Tunega, M. H. Gerzabek en C. Oostenbrink, „Molecular Dynamics Simulations of the Standard Leonardite Humic Acid: Microscopic Analysis of the Structure and Dynamics,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 51, nr. 10, pp. 5414-5424, 2017.
- [9] K. H. Nam, „Molecular Dynamics—From Small Molecules to Macromolecules,” *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 22, nr. 7, p. 3761, 2021.
- [10] Y. Xiong, X. Zhang en L. Hu, „A method for tracking the Brownian motion to estimate the size distribution of submicron particles in seawater,” *Limnology and Oceanography Methods*, vol. 20, nr. 7, pp. 373-386, 2022.
- [11] A. Argun, A. Callegari en G. Volpe, „Brownian Dynamics,” in *Simulation of Complex Systems*, IOP Publishing, 2021, pp. 5-1 - 5-13.
- [12] H. Sun, R. Jiao en D. Wang, „The difference of aggregation mechanism between microplastics and nanoplastics: Role of Brownian motion and structural layer force,” *Environmental Pollution*, vol. 268, p. 115942, 2021.
- [13] J. Cordelair en P. Greil, „Flocculation and coagulation kinetics of Al₂O₃ suspensions,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, nr. 9, pp. 2717-2722, 2004.
- [14] S. Song, L. Rong, K. Dong, X. Liu, P. le Clech en Y. Shen, „Particle-scale modelling of fluid velocity distribution near the particles surface in sand filtration,” *Water Research*, vol. 177, p. 115758, 2020.
- [15] J. Hu, G. Xu, Y. Shi en L. Wu, „A numerical simulation investigation of the influence of rotor wake on sediment particles by computational fluid dynamics coupling discrete element method,” *Aerospace Science and Technology*, vol. 105, p. 106046, 2020.
- [16] L. Monticelli en P. Tieleman, „Force Fields for Classical Molecular Dynamics,” in *Biomolecular Simulations*, New York, Springer, 2016, pp. 197-213.

- [17] J. E. Jones, „On the determination of molecular fields.—I. From the variation of the viscosity of a gas with temperature,” *Proceedings of the Royal Society A*, vol. 106, pp. 441-462, 1924.
- [18] L. Monticelli en P. Tieleman, „Force fields for classical molecular dynamics,” *Methods Mol. Biol.*, vol. 924, pp. 197-213, 2013.
- [19] A. G. Donchev, Ozrin, V. D., M. V. Subbotin, O. V. Tarasov en V. I. Tarasov, „A quantum mechanical polarizable force field for biomolecular interactions,” *Biophysics and Computational Biology*, vol. 102, nr. 22, pp. 7829-7834, 2005.
- [20] M. Möllhoff en U. Sternberg, „Molecular mechanics with fluctuating atomic charges – a new force field with a semi-empirical charge calculation,” *Molecular Modeling Annual*, vol. 7, pp. 90-102, 2001.
- [21] J. P. Ewen, C. Gattinoni, F. M. Thakkar, N. Morgan, H. A. Spikes en D. Dini, „A Comparison of Classical Force-Fields for Molecular Dynamics Simulations of Lubricants,” *Materials (Basel)*, vol. 9, nr. 8, p. 651, 2016.
- [22] M. Schwörer, B. Breitenfeld, P. Tröster, S. Bauer, K. Lorenzen, P. Tavan en G. Mathias, „Coupling density functional theory to polarizable force fields for efficient and accurate Hamiltonian molecular dynamics simulations,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 138, p. 244103, 2013.
- [23] D. Marx en J. Hutter, „Ab initio molecular dynamics: Theory and implementation,” *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, vol. 141, pp. 301-449, 2000.
- [24] M. Eichinger, P. Tavan en M. Parrinello, „A hybrid method for solutes in complex solvents: Density functional theory combined with empirical force fields,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 110, pp. 10452-10467, 1999.
- [25] G. Lamoureux, E. Harder, I. Vorobyov, B. Roux en A. MacKerell, „A polarizable model of water for molecular dynamics simulations of biomolecules,” *Chemical Physics Letters*, vol. 418, nr. 1-3, pp. 245-249, 2006.
- [26] Z. Fan, W. Chen, V. Vierimaa en A. Harju, „Efficient molecular dynamics simulations with many-body potentials on graphics processing units,” *Computer Physics Communications*, vol. 218, pp. 10-16, 2017.
- [27] S. Chen en G. Doolen, „Lattice Boltzmann Method for Fluid Flows,” *Annual Review of Fluid Mechanics*, vol. 30, pp. 329-364, 1998.
- [28] J. S. Lintuvuori, D. Marenduzza, K. Stratford en M. E. Cates, „Colloids in liquid crystals: a lattice Boltzmann study,” *Journals of Materials Chemistry*, vol. 20, pp. 10547-10552, 2010.
- [29] J. Zhang, H. Zhang, T. Wu, Q. Wang en D. van der Spoel, „Comparison of Implicit and Explicit Solvent Models for the Calculation of Solvation Free Energy in Organic Solvents,” *Journal of Chemistry of Theory Computation*, vol. 13, nr. 3, pp. 1034-1043, 2019.
- [30] T. Schlick, „Molecular Dynamics,” in *Interdisciplinary Applied Mathematics*, New York, Springer, 2002, pp. 383-462.
- [31] D. L. Ermak en J. A. McCammon, „Brownian dynamics with hydrodynamic interactions,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 69, pp. 1352-1360, 2008.
- [32] F. Chen, Y. Wang, W. Jiang en S. Zheng, „Numerical simulation of ground movement induced by water and sand gushing in subway through fault based on DEM-CFD,” *Computers and Geotechnics*, vol. 139, p. 104282, 2021.
- [33] S. Song, P. Le-Clech en Y. Shen, „Microscale fluid and particle dynamics in filtration processes in water treatment: A review,” *Water Research*, vol. 233, p. 119746, 2023.
- [34] A. P. Thompson, H. M. Aktulga, R. Berger, D. S. Bolintineanu, W. M. Brown, P. S. Crozier, P. J. in 't Veld, A. Kohlmeyer, S. G. Moore, T. D. Nguyen, R. Shan, M. J. Stevens, J. Tranchida, C. Trott en S. J. Plimpton, „LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales,” *Computational Physics Communications*, vol. 271, p. 10817, 2022.
- [35] C. Kloss, C. Goniva, A. Hager, S. Amberger en S. Pirker, „Models, algorithms and validation for opensource DEM and CFD-DEM,” *Progress in Computational Fluid Dynamics*, vol. 12, nr. 2/3, pp. 140-152, 2012.

- [36] S. Liang, Z. Liang, Z. Wu, F. Huang, X. Wang, Z. Tan, R. He, Z. Lu, Y. Cai en B. Huang, „A benchmark study of protein folding algorithms on nanobodies,” 2022. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1101/2022.08.07.503071>.
- [37] P. Wolski, K. Nieszporek en T. Panczyk, „Carbon Nanotubes and Short Cytosine-Rich Telomeric DNA Oligomers as Platforms for Controlled Release of Doxorubicin—A Molecular Dynamics Study,” *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 21, nr. 10, p. 3619, 2020.
- [38] J. N. Immink, J. J. E. Maris, J. J. Crassous, J. Stenhammar en P. Schurtenberger, „Reversible Formation of Thermoresponsive Binary Particle Gels with Tunable Structural and Mechanical Properties,” *ACS Nano*, vol. 13, nr. 3, pp. 3292-3300, 2019.
- [39] J. Irazábal, F. Salazar, M. Santasusana en E. Oñate, „Effect of the integration scheme on the rotation of non-spherical particles with the discrete element method,” *Computational Particle Dynamics*, vol. 6, pp. 545-559, 2019.
- [40] H. Zhang, G. Waychunas en J. Banfield, „Molecular Dynamics Simulation Study of the Early Stages of Nucleation of Iron Oxyhydroxide Nanoparticles in Aqueous Solutions,” *Journal of Physical Chemistry*, vol. 119, nr. 33, pp. 10630-10642, 2015.
- [41] A. Sheng, J. Liu, X. Li, L. Luo, Y. Ding, C. Chen, X. Zhang, C. Wang en K. Rosso, „Labile Fe(III) supersaturation controls nucleation and properties of product phases from Fe(II)-catalyzed ferrihydrite transformation,” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 309, pp. 272-285, 2021.
- [42] B. Das, „Theoretical Study of Small Iron–Oxyhydroxide Clusters and Formation of Ferrihydrite,” *Journal of Physical Chemistry*, vol. 122, nr. 2, pp. 652-661, 2018.
- [43] A. Satpathy, Q. Wang, D. Giammar en Z. Wang, „Intercomparison and Refinement of Surface Complexation Models for U(VI) Adsorption onto Goethite Based on a Metadata Analysis,” *Environmental Science and Technology*, vol. 55, pp. 9352-9361, 2021.
- [44] T. Hiemstra en W. van Riemsdijk, „On the relationship between charge distribution, surface hydration, and the structure of the interface of metal hydroxides,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 301, nr. 1, pp. 1-18, 2006.
- [45] H. A. L. Felipe en L. M. S. Loura, „Molecular Dynamics Simulations: Advances and Applications,” *Molecules*, vol. 27, nr. 7, p. 2105, 2022.
- [46] P. Rama, J. A. Gallego-Urrea en Z. Abbas, „Interfacial interactions of humic acids with polystyrene nano-plastics in aqueous/ionic environments: a molecular dynamics exploration,” *Environmental Science Nano*, vol. 10, p. 1385, 2023.
- [47] H. Wei, B. Gao, J. Ren, A. Li en H. Yang, „Coagulation/flocculation in dewatering of sludge: A review,” *Water Research*, vol. 143, pp. 608-631, 2018.
- [48] H. Zheng, G. Zhu, S. Jiang, T. Tshukudu, X. Xiang, P. Zhang en Q. He, „Investigations of coagulation–flocculation process by performance optimization, model prediction and fractal structure of flocs,” *Desalination*, vol. 269, nr. 1-3, pp. 148-156, 2011.
- [49] S. Romer, F. Scheffold en P. Schurtenberger, „Sol-Gel Transition of Concentrated Colloidal Suspensions,” *Physical Review Letters*, vol. 85, p. 4980, 2000.
- [50] B. Wols en B. van den Akker, „CFD modellering van spoelen snelfilters en doorstromen reinwaterreservoirs,” KWR Water, Nieuwegein, 2017.
- [51] P. Kulkarni en P. Biswas, „A Brownian Dynamics Simulation to Predict Morphology of Nanoparticle Deposits in the Presence of Interparticle Interactions,” *Aerosol Science and Technology*, vol. 38, nr. 6, pp. 541-554, 2004.
- [52] V. Dahirel, M. Jardat, J. F. Dufreche en P. Turq, „Two-scale Brownian dynamics of suspensions of charged nanoparticles including electrostatic and hydrodynamic interactions,” *Journal of Chemical Physics*.

- [53] H. Moradi, H. Azizpour, H. Bahmanyar en M. Mohammadi, „Molecular dynamics simulation of H₂S adsorption behavior on the surface of activated carbon,” *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 118, p. 108048, 2020.
- [54] K. An, Z. Wang, X. Yang, Z. Qu, F. Sun, W. Zhou en H. Zhao, „Reasons of low formaldehyde adsorption capacity on activated carbon: Multi-scale simulation of dynamic interaction between pore size and functional groups,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 10, nr. 6, p. 108723, 2022.
- [55] C. V. Heer, „Statistical Thermodynamic theory for adsorption isotherms,” *Journal of Chemical Physics*, pp. 4066-4071, 1971.
- [56] D. You, H. Wang, W. Sun, L. Wang, H. Zhang, X. Chen en G. Liu, „Understanding the effect of temperature, concentration, and substrate material on CaCO₃ scaling: Molecular dynamics simulations and density functional theory,” *Computational Materials Science*, vol. 209, p. 111352, 2022.
- [57] L. Palmen, B. Hofs, W. Hijnen, T. van de Brand, M. Borsboom en O. van der Kolk, „Ontharden met calciëet : met Hollandse kalkpellets de markt op,” KWR, Nieuwegein, 2015.
- [58] O. Kramer, Hydraulic modelling of liquid-solid fluidisation in drinking water treatment processes, Delft: Delft University of Technology, 2021.
- [59] T. Peters, „Membrane Technology for Water Treatment,” *Chemical Engineering and Technology*, vol. 33, nr. 8, pp. 1233-1240, 2010.
- [60] D. A. Patterson, A. Havill, S. Costello, Y. H. See-Toh, A. G. Livingston en A. Turner, „Membrane characterisation by SEM, TEM and ESEM: The implications of dry and wetted microstructure on mass transfer through integrally skinned polyimide nanofiltration membranes,” *Separation and Purification Technology*, vol. 66, nr. 1, pp. 90-97, 2009.
- [61] R. W. Baker, *Membrane Technology and Applications*, Chichester: Wiley, 2012.
- [62] S. Y. Jung, Y.-J. Won, J. H. Jang, J. H. Yoo, K. H. Ahn en C.-H. Lee, „Particle deposition on the patterned membrane surface: Simulation,” *Desalination*, vol. 370, pp. 17-24, 2015.
- [63] S. Y. Jung, J. Jeong, J. D. Park en K. H. Ahn, „Interplay between particulate fouling and its flow disturbance: Numerical and experimental studies,” *Journal of Membrane Science*, vol. 635, p. 119497, 2021.
- [64] S. Wacławek, „Do We Still Need a Laboratory to Study Advanced Oxidation Processes? A Review of the Modelling of Radical Reactions used for Water Treatment,” *Ecological Chemistry and Engineering*, vol. 28, nr. 1, pp. 11-28, 2021.
- [65] M. Shibahara en S. Kotake, „Quantum molecular dynamics study of light-to-heat absorption mechanism in atomic systems,” *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 41, nr. 6-7, pp. 839-849, 1998.
- [66] M. A. J. Dubois, J. J. rojas, A. J. Sterling, H. C. Broderick, M. Smith, A. J. P. White, P. W. Miller, C. Choi, J. J. Mousseau, F. Duarte en J. A. Bull, „Visible Light Photoredox-Catalyzed Decarboxylative Alkylation of 3-Aryl-Oxetanes and Azetidines via Benzylic Tertiary Radicals and Implications of Benzylic Radical Stability,” *Journal of Organic Chemistry*, pp. 6476-6488, 2023.
- [67] Y. Zhao en D. G. Truhlar, „Density Functionals with Broad Applicability in Chemistry,” *Accounts of Chemical Research*, vol. 41, nr. 2, pp. 157-167, 2008.
- [68] J. Immink, M. Korevaar, M. van Veggel en E. Cornelissen, „Softsensor Flocculatie,” KWR, Nieuwegein, 2023.
- [69] A. P. Thompson, H. M. Aktulga, r. Berger, D. S. Bolinteanu, W. M. Brown, P. S. Crozier, P. J. in 't Veld, A. Kohlmeyer, S. G. Moore, T. D. Nguyen, R. Shan, M. Stevens, J. Tranchida, C. Trott en S. J. Plimpton, „LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales,” *Computational Physics Communications*, vol. 271, p. 10817, 2022.
- [70] A. Dani, M. Yeganeh en C. Maldarelli, „Hydrodynamic interactions between charged and uncharged Brownian colloids at a fluid-fluid interface,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 628, pp. 931-945, 2022.

- [71] J. N. Immink, J. J. E. Maris, P. Schurtenberger en J. Stenhammar, „Using Patchy Particles to Prevent Local Rearrangements in Models of Non-equilibrium Colloidal Gels,” *Langmuir*, vol. 36, nr. 1, pp. 419-425, 2019.

I Voorbeeldscripts

In het onderstaande is een volledig input-bestand te vinden waarmee een BD-simulatie zoals beschreven in hoofdstuk 9 kan worden uitgevoerd. Hieronder bespreken we enkele belangrijke parameters in dit bestand waarmee de simulatie kan worden getuned.

```
units          lj
atom_style     sphere
dimension      3

region         box block 0 10 0 10 0 10
create_box     1 box

create_atoms   1 random 10 12345 NULL overlap 2.0 maxtry 50

velocity       all create 1.0 3344508

set            type 1 mass 9
group          colloid type 1

neighbor       1 multi
neigh_modify   delay 0
neigh_modify   one 10000
comm_modify    mode multi

pair_style     table linear 1000
pair_coeff      * * potential_table.txt SQUARE_WELL

fix            1 all nve
fix            2 all langevin 1.0 1.0 7500.0 879723

dump           1 all atom 1000 dump.out
thermo_style   custom step time etotal
thermo         1000

timestep       0.00001
run            1000000
```

De belangrijkste parameters om te variëren zijn **region**, **create_atoms**, **set**, **pair_coeff**, **dump**, **timestep** en **run**.

- **region** definieert grootte van de simulatiedoos. De parameters achter **region** zijn de posities van de vlakken van de doos met als volgorde: x_{low} , x_{high} , y_{low} , y_{high} , z_{low} , z_{high} .
- **create_atoms** definieert de hoeveelheid te simuleren “atomen” (of deeltjes in het algemeen). De enige belangrijke parameter is de derde: de hoeveelheid atomen in de doos.

- **set** definieert belangrijke parameters. **set type 1 mass X** definieert de massa van een deeltje (belangrijk voor de diffusiesnelheid), met **X** de massa.
- **pair_coeff** definieert de interactie tussen twee deeltjes en de grootte van de deeltjes. Dit wordt hieronder verder uitgelicht.
- **Dump** definieert waar de output terecht komt. **dump 1 all atom X Y** schrijft de posities van alle deeltjes weg op elke **X** tijdsstappen, in een file met naam **Y**.
- **timestep** definieert de tijdsstapgrootte. Hoe kleiner de tijdsstapgrootte, hoe kleiner het tijdsverschil tussen twee verschillende berekende stappen is.
- **run** definieert de lengte van de simulatie met de hoeveelheid te berekenen tijdsstappen.

Hiernaast moet nog de interactie tussen twee deeltjes (en de grootte) bepaald worden. Dit wordt gedaan met een getabelleerde interactiepotentiaal. Een voorbeeld-interactiepotentiaal is te vinden in Figuur 3A. In LAMMPS ziet deze getabelleerde file er als volgt uit.

```
SQUARE_WELL
N 1000

1 0.002 1000.0 0.0
2 0.004 1000.0 0.0
3 0.006 1000.0 0.0
4 0.008 1000.0 0.0
...

487 0.974 308.615796 140.342761
488 0.976 168.273035 165.777926
489 0.978 2.495108 194.524330
490 0.98 -19.202922 226.481441
...

573 1.146 -99.999954 0.000827226
574 1.148 -99.999962 0.000677275
575 1.15 -99.999969 0.000554506
576 1.152 -99.999974 0.000453991
...

795 1.59 -1.233945 -0.223653
796 1.592 -1.010291 -0.183119
797 1.594 -0.827172 -0.149930
798 1.596 -0.677241 -0.122756
...

996 1.992 0.0 0.0
997 1.994 0.0 0.0
998 1.996 0.0 0.0
999 1.998 0.0 0.0
```

De file begint met een header. In dit geval is dit **SQUARE_WELL**, maar dit mag alles zijn. De volgende lijn is **N X**, waar **X** het aantal rijen in de tabel is.

Vervolgens komt de echte tabel. Elke rij heeft vier entries: **I R E F**. Hier is **I** een index (een integer). **R** is de afstand tussen de centrale punten van de twee interagerende deeltjes. **E** is de potentiële energie tussen deze twee deeltjes op deze afstand. **F** is de kracht die elk van de deeltjes ondervindt door de ander.

Deze tabel definieert ook indirect de deeltjesgrootte. In het geval van een harde bal is de grens van het deeltje gedefinieerd aan deze grens: een potentiaal die instantaan van heel hoog (moeilijk om een tweede bal in te duwen) tot nul (geen weerstand) valt. Echter, bij zachtere deeltjes is hier geen harde overgang, en geen harde "grootte" van een deeltje. Er is wel een punt waar de repulsieve kracht erg groot wordt, en vaak ligt de definitie van een deeltjesgrens ergens rond dit punt.