



Research Paper

Molecular Dynamics Simulation of Water Treatment Using Thermal Driving Force and Carbon Nanotube Membrane

Arash Rajabi-Vahid¹ and Mahdi Sahebi^{2*}

¹M.Sc., Department of Mechanical Engineering, Faculty of Mechanical Engineering, Qom University of Technology, Qom, Iran

²Assist. Professor, Department of Mechanical Engineering, Faculty of Mechanical Engineering, Qom University of Technology, Qom, Iran

Article information**Received:** January 13, 2023**Revised:** March 25, 2023**Accepted:** March 25, 2023**Keywords:**

Carbon Nanotube

Molecular Dynamic

Simulation

Temperature Difference

Water Purification

***Corresponding author:**sahebi@qut.ac.ir**Abstract**

The temperature difference between the pure and impure water on the two sides of a membrane can lead to water purification. The asymmetry of molecular kinetic energy on both sides of the membrane causes pure water to move from the hot side to the cold one. In this research, a carbon nanotube-membrane filtration system based on the temperature difference between water sources was investigated by the molecular dynamics simulation method. The effect of various factors was investigated. The simulation results confirm the possibility of using a thermal driving force for water purification with carbon nanotubes. The results show that by increasing the hot source temperature, the water passage and the purification speed increase. Such that increasing the temperature difference between sources from 15 to 60 K increases the water purification rate by 30%. Simultaneously, the possibility of impurities passing through the nanotube also increases. Increasing the impurity concentration slows down the purification process. Increasing the diameter of the nanotube up to 15 Å increases the water purification rate. In nanotubes with a diameter of less than 15 Å, 100% of impurities are removed. Among the examined nanotubes, the best performance was obtained for the armchair carbon nanotube.

How to cite this paper: Rajabi-Vahid, A. and Sahebi, M. (2024). Molecular dynamics simulation of water purification using carbon nanotube membrane and thermal driving forc. *Environ. Water Eng.*, 10(1), 37-48. <https://doi.org/10.22034/ewe.2023.381252.1836> [In Persian]



© Authors, Published by **Environment and Water Engineering** journal. This is an open-access article distributed under the CC BY (license <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



EXTENDED ABSTRACT

Introduction

Seawater desalination has been proposed as one of the main ways of supplying water in the future. In recent years, researchers have introduced membranes composed of carbon nanotubes as high potential systems for improving the efficiency of desalination. On the other hand, it has been found that creating a temperature difference (thermal driving force) between the two sides of a membrane that contains impure water on one side and pure water on the other side can lead to water purification.

The review of research about water purification by carbon nanotubes using thermal driving force shows that the investigation of the factors and conditions affecting the amount of purified water has been given less attention. Therefore, in this research, the water flow passing through the nanotubes in different conditions has been investigated by using the thermal driving force caused by the application of the temperature gradient on an array of carbon nanotubes. The results can be used in the design of efficient membranes for water purification.

Material and Methods

In this research, using molecular dynamics simulation, a purification system consisting of a membrane with a row of six carbon nanotubes has been studied (Fig. 1).

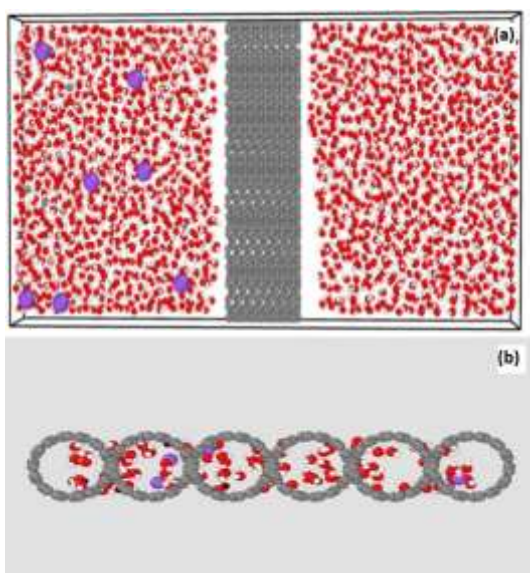


Fig. 1 a) Overview of the simulation geometry. Nanotubes (gray in the middle) separate the solution of water (oxygen in red and hydrogen in white) and salt (in purple) from pure water. b) Nanotubes row

On both sides of this membrane, water and salt solution and pure water are placed. The simulation boundaries are periodic. The length of the nanotubes is 1.6 nm. The dimensions of the simulation box vary from $12 \times 58 \times 117$ to $26 \times 157 \times 117 \text{ \AA}^3$ in different simulations in x, y and z directions. Nose-Hoover thermostat has been used to create areas with constant temperature. The hot and the cold region extend from -15 to -5 \AA and from 21 to 31 \AA in the z-direction respectively. The concentration of ions in water is 10000 ppm. Ions are placed only in the left tank. Carbon-carbon interactions are modeled using the Tersouf potential and interactions between carbon, oxygen, hydrogen, sodium, and chlorine atoms are modeled using Lennard-Jones potential function. The effect of the electric charge of the ions is also taken into account using the Coulomb force. TIP4P/2005 model was used for water. The direction of the flow is always from the impure side toward the pure water. The simulation time step is 0.0001 fs. The simulation process has progressed to reach an equilibrium and stability of 1 ns. After that, the simulation runs for 10 ns. In this step, time averaging of the output quantities has been performed. The simulations were done using Lammmps software.

Results

Fig. 2 shows the number of water molecules passing through nanotubes with different diameters over time. The temperature difference between the cold and hot sources causes asymmetry in the kinetic energy of the water molecules. This asymmetry causes the high-energy water molecules move toward low-energy molecules. It can also be seen from Fig. 2 that as the diameter of the nanotube increases, the number of water molecules passing through the nanotubes increases too.

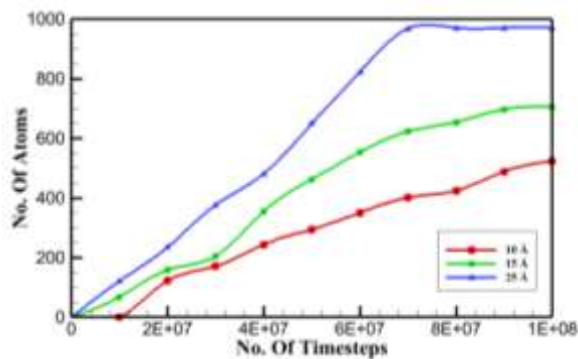


Fig. 2 The number of passing water atoms during the simulation time in different nanotube diameters

Fig. 3 shows water atom passage through different nanotube types overtime. The armchair nanotube has the maximum flow rate and the zigzag and chiral nanotubes are in the next rank respectively. The change in friction in different types of nanotubes is attributed to the change in potential energy experienced by water molecules passing through each of the nanotubes.

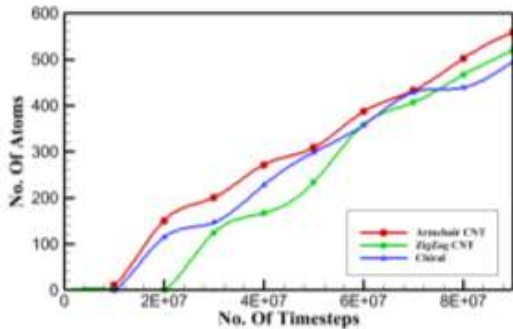


Fig. 3 The number of water atoms passing through different nanotubes according to the time step

Fig.4 shows the effect of salt concentration of the hot tank on the amount of purified water for Armchair nanotubes. It is observed that the number of water molecules passing through the nanotube decreases with increasing molarity. By increasing the concentration difference between the cold and hot sources, the potential difference caused by the concentration difference between the two reservoirs increases, therefore, the flow rate decreases.

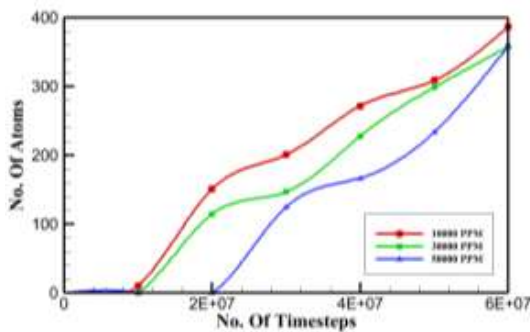


Fig. 4 The number of water atoms passing through the armchair nanotube over time at different salt concentrations in the hot source

The effect of the temperature difference between the reservoirs on water purifying was done by increasing the hot source temperature while keeping the cold source temperature constant at 293 K. When the temperature of the hot source increases, the average molecular movement of

water molecules increases and as a result, more molecules are capable to overcome the potential difference between the two reservoirs. Therefore, more molecules have a chance to pass through the nanotubes and as Fig. 5 shows, the purified water flow rate increases. If we consider the number of salt ions passing through the nanotube, it can be seen that the probability of ions passing through the nanotube increases with the increase in the hot source temperature. The reason is the increase in the movement of particles due to the increase in temperature and, as a result, the increase in the chance of ions passing through the cavity of the nanotube. This issue is undesirable in the purification process.

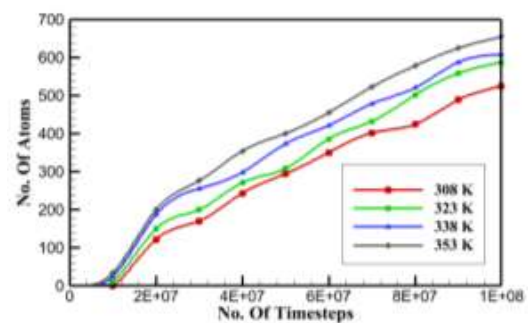


Fig. 5 The number of water atoms passing through the armchair nanotube over time

Conclusions

The molecular dynamics simulation showed that the temperature difference between the tank of pure water (cold side) and the impure solution (hot side) in a system consisting of a membrane containing nanotubes causes the water molecules transfer from the impure solution to the pure water. The results showed that the use of armchair carbon nanotubes leads to higher water purification rates compared to chiral and zigzag nanotubes. Increasing the temperature of the hot source and increasing the diameter of the nanotubes improves the performance of the water purification process until it leads to the passage of impurities.

Data Availability

The data obtained in this study are presented in the paper.

Conflicts of interest

The authors of this paper declared no conflict of interest regarding the authorship or publication of this article.



ISSN: 2476-3683

محیط‌زیست و مهندسی آب

Homepage: www.jewe.ir

مقاله پژوهشی

شبیه‌سازی دینامیک مولکولی تصفیه آب با نیروی رانش گرمایی و غشای متشکل از نانولوله‌های کربنی

آرش رجبی وحید^۱ و مهدی صاحبی^{۲*}

^۱ کارشناس ارشد، گروه مهندسی مکانیک، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی قم، قم، ایران

^۲ استادیار، گروه مهندسی مکانیک، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی قم، قم، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
تاریخ دریافت: [۱۴۰۱/۱۰/۲۳]	اختلاف دما دو طرف یک غشا که در یک طرف آب ناخالص و در طرف دیگر آب خالص وجود دارد، می‌تواند به تصفیه آب منجر شود. عدم تقارن انرژی جنبشی مولکولی در دو سمت غشا باعث رانش آب خالص از سمت گرم به سرد می‌شود. در پژوهش حاضر یک سیستم تصفیه غشائی مبتنی بر اختلاف دما میان منابع آب که دارای نانولوله‌های کربنی بود با روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی مورد بررسی قرار گرفت. تأثیر عوامل مختلف بر میزان عبور آب و دفع نمک بررسی شد. نتایج شبیه‌سازی‌ها امکان‌پذیری استفاده از نیروی رانش گرمایی جهت تصفیه آب با غشاهای دارای نانولوله‌های کربنی را تأیید کرد. نتایج نشان داد که با افزایش دمای منبع گرم مقدار عبور آب و سرعت تصفیه افزایش می‌یابد. طوری که افزایش اختلاف دمای میان منابع از ۱۵ به ۶۰ K باعث افزایش ۳۰٪ تصفیه آب شد. در عین حال احتمال عبور ناخالصی‌ها از نانولوله نیز زیاد شد. همچنین افزایش غلظت ناخالصی باعث کاهش سرعت فرایند تصفیه می‌شود. افزایش قطر نانولوله تا ۱۵ nm موجب افزایش سرعت تصفیه آب شد. در نانولوله‌هایی با قطر کمتر از ۱۵ nm، ۱۰۰٪ ناخالصی‌ها دفع می‌شوند. از میان نانولوله‌های بررسی شده، بهترین عملکرد برای نانولوله کربنی از نوع آرمچیر به دست آمد.
تاریخ بازنگری: [۱۴۰۲/۰۱/۰۵]	
تاریخ پذیرش: [۱۴۰۲/۰۱/۰۵]	
واژه‌های کلیدی: اختلاف دما تصفیه آب شبیه‌سازی دینامیک مولکولی نانولوله کربنی	
*نویسنده مسئول: sahebi@qut.ac.ir	



نحوه استناد به این مقاله:

رجبی وحید، آرش & صاحبی، مهدی. (۱۴۰۳). شبیه‌سازی دینامیک مولکولی تصفیه آب با نیروی رانش گرمایی و غشای متشکل از نانولوله‌های کربنی. محیط‌زیست و مهندسی آب. 10(1) 37-48. <https://doi.org/10.22034/ewe.2023.381252.1836>



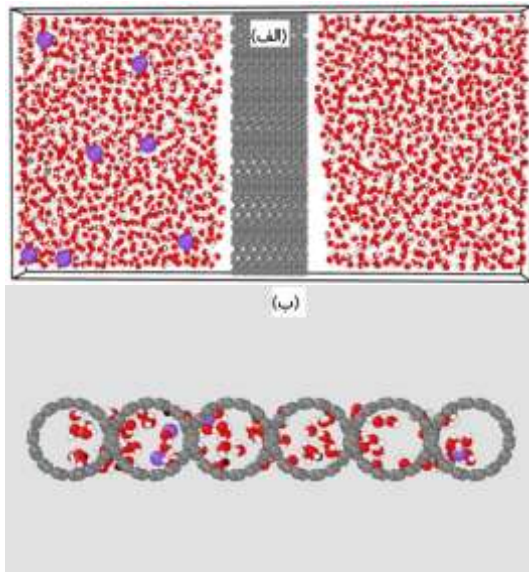
۱- مقدمه

از این پژوهش نشانگر توانایی نانولوله‌های کربنی طویل در تصفیه بهینه مولکول‌های آب و جداسازی ناخالصی‌ها از آب بود. (Liu et al. (2013)، برای نانولوله کربنی پتانسیل بالایی را در تصفیه مولکول‌های آب گزارش کردند. Hou et al. (2021) با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی نشان دادند که پیوندهای هیدروژنی پیوسته‌ای که در لبه‌ی ورودی نانولوله کربنی تشکیل می‌شود، عامل کلیدی در تسهیل انتقال آب در نانولوله‌ها است.

نیاز به پمپ فشار بالا یکی از موانع کاهش اندازه سامانه‌های تصفیه آب فعلی به‌منظور کاربردهای کوچک است. بنابراین روش‌های کارآمدتر رانش جریان به‌عنوان جایگزین‌هایی برای پمپ فشار بالا موردنیاز است. ازجمله این روش‌های جایگزین استفاده از نیروی رانش آب با ایجاد گرادیان دما است (Sahebi and Azimian 2022). (Zhao and Wu (2015) با استفاده از روش دینامیک مولکولی نشان دادند که با استفاده از ایجاد گرادیان دما در دو طرف یک نانولوله کربنی به نرخ بالایی از عبور آب از میان نانولوله‌ها می‌توان دست‌یافت. (Chen et al. (2019) با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی نشان دادند که عبور آب با استفاده از گرادیان دما از میان کانال‌های گرافنی نیز میسر است. ایشان نشان دادند که از ایده‌ی کانال‌های گرافنی برای توسعه فناوری تصفیه آب با راندمان بالا می‌توان بهره برد. (Leng et al. (2022) با پیشنهاد یک سیستم آبشاری طرحی برای رانش مداوم آب با نیروی رانش گرمایی (گرادیان دما) در نانولوله‌های طویل ارائه دادند. (Oyarzua et al. (2023) اثر فونون‌ها در رانش آب با استفاده از نیروی گرمایی از میان نانو کانال‌های گرافنی را با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی موردبررسی قرار دادند. نتایج شبیه‌سازی‌ها حاکی از افزایش ۵۰ درصدی شارش آب در صورت دست‌کاری در میزان آب‌گریزی نانو کانال‌های گرافنی بود.

مرور پژوهش‌ها در زمینه تصفیه یا عبور آب از میان نانولوله‌های کربنی با استفاده از نیروی رانش گرمایی نشان می‌دهد که بررسی عوامل و شرایط متعدد اثرگذار در میزان آب تصفیه‌شده، خصوصاً بررسی نوع نانولوله کمتر موردتوجه قرار گرفته است. از این‌رو در پژوهش حاضر با استفاده از نیروی رانش گرمایی ناشی از اعمال گرادیان دما بر آرایه‌ای از

بحران آب یکی از جدی‌ترین چالش‌های جهانی است. پیش‌بینی می‌شود که نمک‌زدایی آب دریا در آینده به‌عنوان یکی از اصلی‌ترین راه‌های تأمین آب مطرح‌شده و آب قابل شرب نامحدودی را در اختیار بگذارد (Aende et al. 2020). اکثر روش‌های نمک‌زدایی کنونی یا آب دریا را تبخیر می‌کنند و سپس بخارات را متراکم می‌کنند (به‌عنوان مثال تقطیر حرارتی) و یا برای غلبه بر فشار اسمزی طبیعی آب دریا با پمپ فشار بالا، تحت فشار قرار می‌دهند (Lim et al. 2021). تعمیر و نگهداری در هردو روش اشاره‌شده انرژی بر و گران بوده و به زیرساخت‌های بزرگ نیاز دارند (Shannon et al. 2011; Elimelech and Phillip 2010). درعین‌حال، بحران کمبود آب شیرین معمولاً با کمبود نیرو و زیرساخت‌های لازم در مناطق توسعه‌نیافته همراه است (Aende et al. 2020). بنابراین، طراحی سامانه‌های نمک‌زدایی آب دریا در مقیاس کوچک که دارای راندمان انرژی بالا بوده و توسط یک فرد یا یک خانواده قابل استفاده باشد، ضرورت می‌یابد (Kim et al. 2010; Subramani and Jacangelo 2015; Amy et al. 2017). نانو فناوری به‌عنوان رشته‌ای از دانش که زمینه‌های گسترده‌ای را در صنعت امروز پوشش می‌دهد و موضوع آن کنترل ماده یا دستگاه‌های در ابعاد نانومتری است به کمک فرایند تصفیه آب آمده است (Elishakoff et al. 2013; Lyon and Hubler 2013; Bantan et al. 2021). در این میان، در سال‌های اخیر، غشاهای متشکل از نانولوله‌های کربنی پتانسیل بالایی را برای بهبود بازدهی انرژی (Barrejón and Prato 2022) و کاهش اندازه سامانه‌های نمک‌زدایی به دلیل نفوذپذیری فوق‌العاده آب در نانولوله‌ها (Mann and Halls 2003) و حذف عالی املاح (Corry 2008; De Volder et al. 2013) نشان داده‌اند. (Das et al. (2014) در یک پژوهش مروری انواع روش‌های تجربی و محاسباتی برای مدل‌سازی عبور آب از نانولوله‌های کربنی را دسته‌بندی و بررسی کردند. (Thomas and Corry (2015) تأثیر انتخاب ترموستات حرارتی در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی عبور آب از نانولوله‌های کربنی را مورد مطالعه قرار داده و نشان دادند که در این زمینه دقت‌های لازم می‌بایست صورت پذیرد. Yang et al. (2013) در پژوهش خود با تغییر در طول نانولوله‌های کربنی به تأثیر این عامل در تصفیه آب پرداختند. نتایج حاصل



شکل ۱- الف) نمای کلی هندسه شبیه‌سازی. نانولوله‌ها (به رنگ خاکستری در وسط) محلول آب (اکسیژن به رنگ قرمز و هیدروژن به رنگ سفید) و نمک (به رنگ بنفش) را از آب خالص جدا می‌کند. ب) قرار گرفتن ردیفی نانولوله‌ها در کنار یکدیگر
 Fig. 1 a) Overview of the simulation geometry. Nanotubes (gray in the middle) separate the solution of water (oxygen in red and hydrogen in white) and salt (in purple) from pure water and b) nanotubes row

۲-۲- پارامترهای شبیه‌سازی

نیروی بین اتم‌ها از مشتق پتانسیل بین‌اتمی حاصل می‌شود (Bartolomeu and Franco 2020). برای توصیف پتانسیل بین‌اتمی از توابع پتانسیل ترسوف، لنارد-جونز و کولومب استفاده شده است. برهمکنش‌های کربن-کربن با استفاده از پتانسیل ترسوف و برهمکنش‌های میان اتم‌های کربن، اکسیژن، هیدروژن، سدیم و کلر با استفاده از تابع پتانسیل لنارد-جونز مدل شده است (Luo and Roux 2010). اثر بار الکتریکی یون‌ها نیز با استفاده از نیروی کولومب لحاظ شده است. پارامترهای استفاده‌شده در توابع مذکور مطابق جدول (۱) استفاده است (Mayo et al. 1990; Huray 2011). تابع پتانسیل لنارد-جونز^۱ به صورت رابطه (۱) است (Wang et al. 2020).

$$E_{LJ} = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (1)$$

جدول ۱- پارامترهای موجود در پتانسیل لنارد-جونز
 Table 1 Parameters in Lennard-Jones potential

نانولوله‌های کربنی، به بررسی رفتار جریان آب عبوری از نانولوله‌ها در شرایط مختلف پرداخته شد. در این پژوهش عوامل مؤثر در میزان نفوذپذیری آب و قدرت جداسازی ناخالصی‌هایی شامل یون‌های سدیم و کلر با استفاده از روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی مورد مطالعه قرار گرفتند. پارامترهایی که تأثیر آن‌ها بررسی شدند شامل قطر و نوع نانولوله‌های کربنی، میزان اختلاف دما در منابع حرارتی و غلظت ناخالصی‌های موجود در آب تغذیه (آبی که می‌بایست تصفیه شود) بود. نتایج این پژوهش می‌تواند در طراحی غشاهای کارآمد برای تصفیه آب با استفاده از نانولوله‌های کربنی به کار آید.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مشخصات هندسی

در این پژوهش، با استفاده از شبیه‌سازی به روش دینامیک مولکولی به مطالعه سیستم تصفیه‌ای متشکل از یک غشا نیمه‌تراوای دارای یک ردیف نانولوله کربنی، پرداخته‌شده است (شکل ۱). غشا شبیه‌سازی‌شده از شش نانولوله که به صورت یک ردیف و مماس بر یکدیگر قرار گرفته‌اند، ساخته شده است. در دو طرف این غشا محلول آب و نمک و آب خالص قرار گرفته‌اند. مرزهای شبیه‌سازی به صورت پریودیک در نظر گرفته شده‌اند. طول نانولوله‌ها ۱/۶ نانومتر است. ابعاد جعبه شبیه‌سازی با توجه به ثابت نبودن قطر لوله‌ها در شبیه‌سازی‌های مختلف در جهات x، y و z به ترتیب از ۰/۱۱۷×۰/۰۵۸×۰/۱۲۰ نانومتر تا ۰/۱۱۷×۰/۱۵۷×۰/۰۲۶ نانومتر متغیر بود. از ترموستات نوز-هورور برای ایجاد نواحی با دمای ثابت جهت ایجاد گرادیان دمایی در سیال استفاده شده است. محدوده ناحیه گرم از ۰/۱۵- تا ۰/۰۰۵- nm و ناحیه سرد از ۰/۲۱- تا ۰/۰۳۱- nm در راستای z در نظر گرفته شده است. تعداد مولکول‌های آب به طور متوسط حدود ۱۶۰۰ عدد بود. ضمن اینکه تعداد مولکول‌های آب با توجه تفاوت ابعاد جعبه شبیه‌سازی در حالت‌های مختلف تغییر می‌کند. غلظت یون‌ها در آب ۱۰۰۰۰ ppm در نظر گرفته شد. یون‌ها فقط در مخزن سمت چپ قرار گرفتند. تعداد کل یون‌ها با توجه به غلظت لحاظ شده ۸ عدد خواهد بود.

^۱Lennard-Jones

انرژی با موقعیت مجموعه‌ای از بارهای نقطه‌ای در یک سیستم مرتبط بوده و مقدار نیروی بارهای الکتریکی ساکن ذرات یک سیستم که همدیگر را دفع یا جذب می‌کنند را تعیین می‌کند. انرژی پتانسیل الکتریکی با کمک رابطه (۲) محاسبه می‌شود (Mehta et al. 2019).

$$E_{ij}(r) = \frac{-1}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} q_i q_j \quad (2)$$

که، q_i و q_j بارهای الکتریکی ذرات i و j ، r_{ij} فاصله بین بارها و ϵ_0 نشان‌دهنده نفوذپذیری الکتریکی خلأ بوده و از نظر عددی برابر با $8.85 \times 10^{-12} \text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$ است. برای ساختارهای کربنی، نحوه اندرکنش بین اتم‌ها با استفاده از پتانسیل ترسوف و با رابطه‌های (۳) و (۴) توصیف می‌شود (Tersoff 1988).

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} V_{ij} \quad (3)$$

$$V_{ij} = f_c(r_{ij} + \delta) [f_R(r_{ij} + \delta) + b_{ij} f_A(r_{ij} + \delta)] \quad (4)$$

می‌شود. با پیشروی حل در طول زمان، کمیت‌ها به یک مقدار مشخص همگرا شده و مقدار نوسانات آن‌ها کاهش می‌یابد. در این زمان شبیه‌سازی به تعادل رسیده است. در شبیه‌سازی‌های این مطالعه، مسئله پس از گذشت یک‌میلیون گام زمانی، به تعادل رسیده است.

۳-۲-۲- اعتبار سنجی

جهت اطمینان از درستی نتایج شبیه‌سازی، اعتبار سنجی حل انجام شده است. برای انجام اعتبار سنجی، مسئله‌ای که توسط Zhao and Wu (2015) حل شده و شباهت زیادی با مسئله مورد شبیه‌سازی در این پژوهش دارد انتخاب و مجدداً حل شده است. در این مسئله ۳۰ نانولوله کربنی برای جداسازی آب از آب‌نمک با غلظت ۰/۵۵ مول به کار گرفته شده است. سایر شرایط شبیه‌سازی نیز دقیقاً مشابه با مرجع مورد اشاره در نظر گرفته شده است. شکل (۲) نتایج شبیه‌سازی در مورد تعداد مولکول‌های عبور کرده از نانولوله‌ها در طول زمان را با مقاله مرجع مورد اشاره مقایسه می‌کند. همان‌گونه که در شکل (۲) دیده می‌شود تطابق بسیار خوبی بین داده‌های حاصل از شبیه‌سازی حاضر و کار انجام شده توسط Zhao and Wu (2015) وجود دارد.

Materia l	(gram/molm)	(electronq)	$\sigma(\text{\AA})$	$\epsilon(kcal/mol)$
C	12.01	0	4.18	0.0305
O	16	-1.0484	3.1644	0.007
H	1	0.5242	0	0
Na	22.99	1	2.2589	0.0073
Cl	35.45	-1	5.1645	0.005

که، ϵ_{ij} عمق چاه پتانسیل و σ_{ij} فاصله‌ای است که در آن تابع پتانسیل صفر می‌شود. همچنین r_{ij} فاصله ذرات از یکدیگر است. از سوی دیگر، انرژی پتانسیل الکتریکی یا انرژی پتانسیل الکترواستاتیک از نیروهای پایستار کولمب به دست می‌آید. این

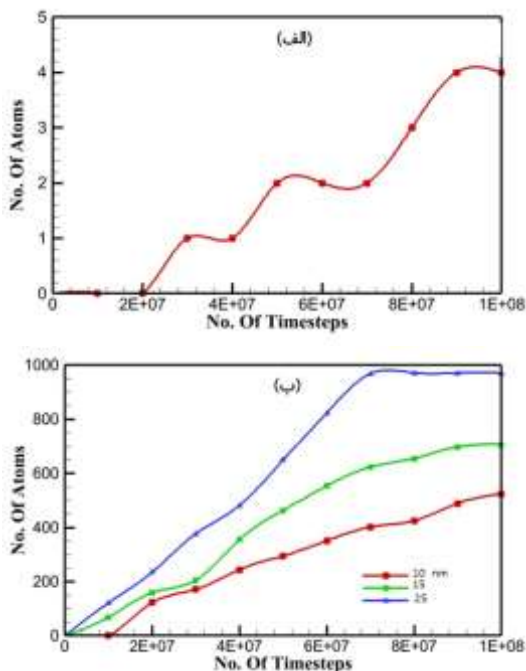
که، E انرژی سیستم، f_R و f_E به ترتیب برهمکنش‌های دو و سه‌تایی، δ یک شیفت منفی دلخواه از وضعیت تعادل طول پیوند و f_c یک تابع چند ضابطه‌ای برحسب شعاع قطع است (Tersoff 1988). مدلی که برای آب در این شبیه‌سازی مورد استفاده قرار گرفته است مدل TIP4P/2005 است. جهت جریان در طول زمان شبیه‌سازی همواره از سمت محلول دارای ناخالصی به سمت آب خالص بوده است. گام زمانی شبیه‌سازی ۱ fs در نظر گرفته شده است. فرایند شبیه‌سازی، برای رسیدن به تعادل و پایداری ۱ ns پیش رفته است. پس از آن، اجرای شبیه‌سازی به مدت ۱۰ ns ادامه پیدا کرده است. در این مرحله متوسط‌گیری‌های زمانی از کمیت‌های خروجی مطلوب به منظور استخراج نتایج نهایی اجرا شده است. شعاع قطع برابر با ۰/۱۲ nm در نظر گرفته شده است. شبیه‌سازی‌ها با استفاده از نرم‌افزار متن‌باز LAMMPS^۱ انجام شده است (Plimpton 1995).

۳- یافته‌ها و بحث

۳-۱- بررسی به تعادل رسیدن حل

یکی از مراحل شبیه‌سازی دینامیک مولکولی- قبل از تولید نتایج- به تعادل رسانی سیستم مورد شبیه‌سازی است. بدین منظور تغییرات کمیت‌های فیزیکی شامل دما، انرژی جنبشی، انرژی پتانسیل و انرژی کل، نسبت به زمان شبیه‌سازی رصد

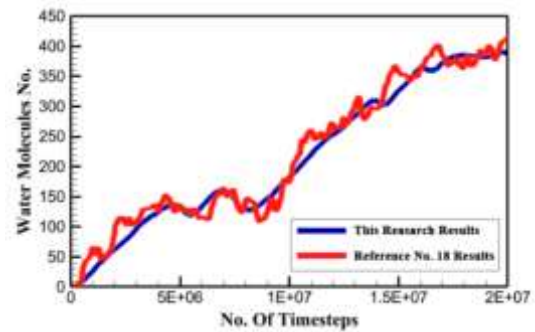
لوله نسبت عکس دارد (Fox et al. 2020). بنابراین با افزایش قطر، مقاومت اصطکاکی کمتری برای عبور جریان آب در نانولوله وجود خواهد داشت. افزایش قطر در مقیاس نانو تأثیر مضاعفی بر کاهش اصطکاک خواهد گذاشت. زیرا با افزایش قطر نسبت سطح به حجم کمتر شده و اهمیت نیروهای اصطکاکی کاهش می‌یابد (Karniadakis et al. 2006). به همین دلیل است که مقدار آب عبوری از نانولوله‌ها و در نتیجه سرعت تصفیه افزایش پیدا می‌کند. البته به موازات افزایش قطر نانولوله‌ها امکان عبور ناخالصی‌ها نیز بیشتر می‌شود. به طوری که وقتی قطر نانولوله به 0.15 nm برسد، مقداری از یون‌های نمک از نانولوله عبور می‌کنند (شکل ۳ ب)؛ بنابراین کارایی فرایند تصفیه کاهش می‌یابد.



شکل ۳- الف) تعداد اتم‌های آب عبوری در طول زمان شبیه‌سازی در قطرهای مختلف نانولوله. ب) تعداد یون‌ها (ناخالصی‌ها) عبوری از نانولوله‌ها در قطر 0.15 nm در طول زمان
Fig. 3 a) The number of passing water atoms during the simulation time in different nanotube diameters b) The number of ions (impurities) passing through nanotubes with a diameter of 0.015 nm over time

۴-۴- تأثیر نوع نانولوله

شکل (۴) میزان آب خالص عبوری از غشا برحسب زمان در انواع مختلف نانولوله را نشان می‌دهد. در این شکل، قطر نانولوله 0.118 nm و اختلاف دما در طرفین نانولوله 30 K است. مشاهده می‌شود که ساختار نانولوله در میزان آب عبوری



شکل ۲- مقایسه تعداد مولکول‌های عبوری آب در ساختار اتمی شبیه‌سازی شده با (Zhao and Wu 2015).

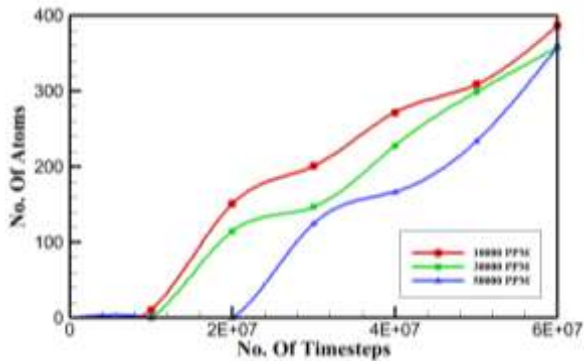
Fig. 2 Comparison of the number of passing water molecules in the atomic structure simulated by (Zhao and Wu 2015)

۳-۳- تأثیر قطر نانولوله

شکل (۳) تعداد مولکول‌های آب عبوری از نانولوله‌ها در طول زمان را نشان می‌دهد. اختلاف دمای اعمالی میان دو مخزن 30 K است. همان‌طور که دیده می‌شود، با گذشت زمان تعدادی از مولکول‌های آب در جهت منبع گرم (محلول آب و نمک) به منبع سرد (آب خالص) از میان نانولوله‌ها عبور کرده و در نتیجه عمل تصفیه آب انجام شده است. برای توجیه این پدیده می‌توان دلایل زیر را عنوان کرد. اختلاف دمای میان منبع سرد و گرم موجب عدم تقارن در انرژی جنبشی مولکول‌های آب دو سر نانولوله کربنی می‌شود. همین عدم تقارن موجب حرکت مولکول‌های پرانرژی آب به سمت مولکول‌های کم انرژی می‌شود. بنابراین جریانی از آب از منبع گرم (محلول آب و نمک) به سمت منبع سرد (آب خالص) برقرار می‌شود. عدم تقارن در انرژی جنبشی آب در دو سر نانولوله انرژی لازم برای غلبه بر اختلاف پتانسیل ناشی از اختلاف غلظت نمک در آب بعلاوه انرژی لازم برای غلبه بر اصطکاک آب با دیواره را فراهم می‌آورد. از طرف دیگر، قطر مولکول‌های آب کوچک‌تر از قطر یون‌های نمک است. بنابراین احتمال عبور مولکول‌های آب از میان حفره‌های نانولوله کربنی بیشتر از یون‌های نمک است. لذا در مجموع از نانولوله‌های کربنی، آب خالص یا نسبتاً خالص عبور کرده و فرایند تصفیه اتفاق می‌افتد. از شکل (۳-الف) همچنین دیده می‌شود که با افزایش قطر نانولوله، تعداد مولکول‌های آب عبوری از نانولوله‌ها افزایش پیدا می‌کند. در نتیجه سرعت تصفیه آب بیشتر می‌شود. همان‌گونه که از روابط موجود برای افت فشار در مکانیک سیالات می‌دانیم، مقاومت اصطکاکی جریان با قطر

۳-۵- تأثیر میزان غلظت ناخالصی

شکل (۵) تأثیر غلظت نمک در مخزن گرم را بر میزان آب تصفیه‌شده عبوری از غشا نشان می‌دهد. در این شکل نیز نانولوله از نوع آرمچیر به قطر 0.081 nm است. اختلاف دمای طرفین نانولوله 30 K است.



شکل ۵- تعداد اتم‌های آب عبوری از نانولوله آرمچیر در طول زمان در غلظت‌های مختلف نمک در منبع گرم

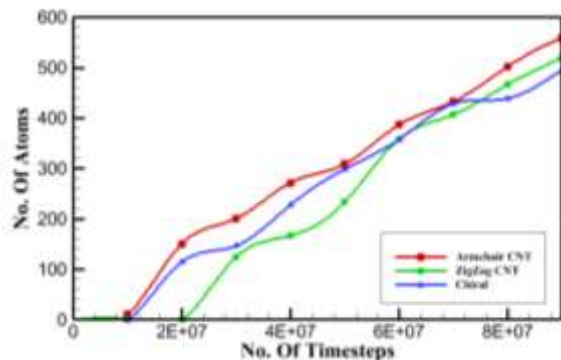
Fig. 5 The number of water atoms passing through the armchair nanotube over time at different salt concentrations in the hot source

همان‌طور که مشاهده می‌شود تعداد مولکول‌های آب عبوری از نانولوله با افزایش مولاریته کاهش می‌یابد. در حقیقت وقتی اختلاف غلظت بین منبع سرد و گرم زیاد می‌شود، اختلاف پتانسیل ناشی از اختلاف غلظت بین دو مخزن افزایش می‌یابد (Zhao and Wu 2015). در این حالت مولکول‌های آب به نیروی بیشتری برای غلبه بر این اختلاف پتانسیل و حرکت به سمت مخزن آب خالص نیاز دارند. بنابراین در حضور یک نیروی رانش ثابت و مشخص دبی آب تصفیه‌شده عبوری کاهش می‌یابد. در نتیجه هرچه میزان ناخالصی در آب بیشتر باشد، فرایند تصفیه کندتر می‌شود.

۳-۶- تأثیر اختلاف دما

در اینجا تأثیر اختلاف دمای میان مخازن گرم و سرد بر میزان عبور آب بررسی می‌شود. این کار با افزایش دمای منبع گرم و ثابت نگه‌داشتن دمای منبع سرد در دمای 293 K انجام شده است. در این بررسی نوع نانولوله آرمچیر با قطر 0.18 nm و غلظت محلول 10000 ppm است. نمودارهای مربوطه در شکل (۶) نشان داده شده‌اند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش دمای منبع گرم، دبی آب عبوری از نانولوله کربنی زیاد می‌شود. به طوری که با افزایش دمای منبع گرم به میزان K

از نانولوله تأثیرگذار است. به طوری که بیشینه دبی عبوری از نانولوله‌ها مربوط به نانولوله آرمچیر و بعد از آن به ترتیب مربوط به نانولوله زیگزاگ و کایرال است. این نتیجه نشان می‌دهد آب در عبور از نانولوله آرمچیر کمترین مقاومت اصطکاکی را تجربه کرده و بعد از آن نانولوله‌های زیگزاگ و کایرال قرار می‌گیرند. نتیجه حاصله دقیقاً با نتیجه به دست آمده توسط Sam et al. (2019) در بررسی جریان خالص آب عبوری از نانولوله‌ها همخوانی دارد. طبق بررسی‌های Sam et al. (2019) اصطکاک در نانولوله‌های یادشده به تغییر در انرژی پتانسیل تجربه شده توسط مولکول‌های آب عبوری از هریک از نانولوله‌ها نسبت داده می‌شود. این موضوع باعث تغییر سرعت لغزشی سیال کناره دیواره با تغییر نوع نانولوله می‌شود. این امر به نوبه خود موجب تغییر ضریب اصطکاک سیال-جامد شده و نهایتاً سبب تغییر نیروی اصطکاک و تغییر دبی می‌شود. مقاومت اصطکاکی در برابر عبور آب از نانولوله‌ها برای ساختار آرمچیر کمترین و برای ساختار زیگزاگ بیشترین است. به همین سبب ساختار آرمچیر بیشترین دبی عبوری را به خود اختصاص داده و بعد از آن به ترتیب ساختارهای کایرال و زیگزاگ قرار دارند. شبیه‌سازی‌ها نشان داد میزان عبور ناخالصی‌ها در هر سه ساختار مذکور (با قطر و شرایط نمودار ۴) برابر با صفر است. بنابراین نوع نانولوله تأثیر خاصی در میزان عبور ناخالصی‌ها از نانولوله ندارد. این مسئله به این دلیل است که انرژی برهمکنش یون‌های ناخالصی با آب درون نانولوله بسیار شدیدتر از برهمکنش یون‌ها با سطح نانولوله کربنی است. این موضوع نشان‌دهنده وابستگی حداقلی عبور یون‌ها به ساختار نانولوله است (Sam et al. 2019).



شکل ۴- تعداد اتم‌های آب عبوری از نانولوله‌های مختلف بر حسب گام زمانی

Fig. 4 The number of water atoms passing through different nanotubes according to the time step

می‌شود. نمودار مربوط به عبور ناخالصی‌ها برای منبع با دمای ۳۵۳ K در شکل (۷) نشان داده شده است. علت این موضوع، افزایش دوچندان جنبش ذرات بر اثر ازدیاد دما و در نتیجه افزایش شانس عبور یون‌ها از حفره‌ی نانولوله است. از آنجاکه این موضوع در فرآیند تصفیه امری نامطلوب به شمار می‌رود، می‌توان برای منبع گرم یک حد بالای دمایی را در نظر گرفت.

۴- نتیجه‌گیری

نتایج به دست آمده عبارت است از:

۱- در جذب سرب، جلبک قهوه‌ای در pH برابر با ۵ و جلبک سبز در pH برابر با ۶ توانسته است به حداکثر جذب برسد.

۲- دو جاذب زیستی جلبک قهوه‌ای *Nizimuddinia zanardini* و جلبک سبز *Ulva rigida* به ترتیب در مقدار ۰/۵ g و ۰/۷ g توانسته‌اند بیشترین مقدار جذب سرب را داشته باشند. در بررسی غلظت یون فلزی، بیشترین مقدار معادل ۲ mg/l حاصل شد. برای هر دو جلبک بهترین زمان جذب در ۶۰ min بود.

۳- جذب سرب به وسیله جاذب‌های مورد استفاده یک جذب مطلوب است و جذب یون فلز سنگین سرب به وسیله جلبک قهوه‌ای *Nizimuddinia zanardini* با ایزوترم لانگمویر، جذب یون فلز سنگین سرب به وسیله جلبک سبز *Ulva rigida* با ایزوترم فروندلیچ مطابقت دارد.

۴- جلبک قهوه‌ای مورد استفاده توانایی بیشتری در جذب فلزات سنگین از جلبک سبز داشت.

مطابق با نتایج به دست آمده در این پژوهش پیشنهاد می‌شود که ارزیابی ویژگی‌های جذبی سایر میکروارگانیسم‌های جلبکی در جذب زیستی فلزات سنگین از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گیرد.

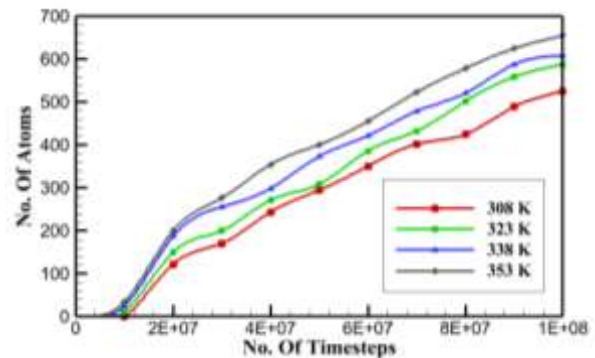
دسترسی به داده‌ها

داده‌های استفاده شده یا تولید شده در این پژوهش در متن مقاله ارائه شده است.

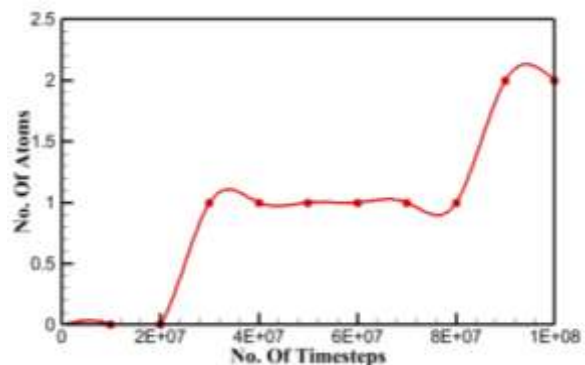
تضاد منافع نویسندگان

نویسندگان این مقاله اعلام می‌دارند که، هیچ‌گونه تضاد منافع‌ی در رابطه با نویسندگی و یا انتشار این مقاله ندارند.

۴۵٪، میزان تصفیه ۳۰٪ بیشتر می‌شود. در این حالت و با افزایش دمای منبع گرم، جنبش مولکولی متوسط مولکول‌های آب زیاد شده و در نتیجه تعداد بیشتری از مولکول‌ها توانایی غلبه بر اختلاف پتانسیل ناشی از اختلاف غلظت طرفین نانولوله‌ها را پیدا می‌کنند؛ بنابراین تعداد مولکول‌های بیشتری شانس عبور از نانولوله‌ها را پیدا کرده و دبی آب تصفیه‌شده بیشتر می‌شود. در نتیجه هر چه اختلاف دمای منبع گرم و سرد بیشتر باشد سرعت تصفیه افزایش خواهد یافت.



شکل ۶- تعداد اتم‌های آب عبوری از نانولوله آرمچیر در طول زمان
Fig. 6 The number of water atoms passing through the armchair nanotube over time



شکل ۷- تعداد اتم‌های ناخالصی عبوری حاصل از افزایش

دمای منبع گرم به ۳۵۳ K در طول زمان

Fig. 7 The number of transiting impurity atoms resulting from increasing the temperature of the hot source to 353 K over time

اگر میزان یون‌های نمک عبوری از نانولوله در دماهای مختلف منبع گرم در طول زمان را مدنظر قرار دهیم مشاهده می‌شود که با افزایش دمای منبع گرم احتمال عبور یون‌ها از نانولوله بیشتر می‌شود. در شبیه‌سازی‌های حاضر، با رسیدن دمای منبع گرم به ۳۵۳ K، عبور یون‌ها از نانولوله کربنی آغاز

References

- Aende, A., Gardy, J., & Hassanpour, A. (2020). Seawater desalination: A review of forward osmosis technique, its challenges, and future prospects. *Process.*, 8(8), 901. DOI: [10.3390/pr8080901](https://doi.org/10.3390/pr8080901)
- Amy, G., Ghaffour, N., Li, Z., Francis, L., Linares, R. V., Missimer, T., & Lattemann, S. (2017). Membrane-based seawater desalination: Present and future prospects. *Desal.*, 401, 16-21. DOI: [10.1016/j.desal.2016.10.002](https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.10.002)
- Bantan, R. A., Abu-Hamdeh, N. H., Nusier, O. K., & Karimipour, A. (2021). The molecular dynamics study of aluminum nanoparticles effect on the atomic behavior of argon atoms inside zigzag nanochannel. *J. Mole. Liquid.*, 331, 115714. DOI: [10.1016/j.molliq.2021.115714](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115714)
- Bartolomeu, R. A., & Franco, L. F. (2020). Thermophysical properties of supercritical H₂ from molecular dynamics simulations. *Int. J. Hydrogen Energy*, 45(33), 16372-16380. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2020.04.164](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.164)
- Barrejón, M., & Prato, M. (2022). Carbon nanotube membranes in water treatment applications. *Advanced Mater. Inter.*, 9(1), 2101260. DOI: [10.1002/admi.202101260](https://doi.org/10.1002/admi.202101260)
- Chen, B., Jiang, H., Liu, H., Liu, K., Liu, X., & Hu, X. (2019). Thermal-driven flow inside graphene channels for water desalination. *2D Mater.*, 6(3), 035018. DOI: [10.1088/2053-1583/ab15ac](https://doi.org/10.1088/2053-1583/ab15ac)
- Corry, B. (2008). Designing carbon nanotube membranes for efficient water desalination. *J. Phys. Chem. B*, 112(5), 1427-1434. DOI: [10.1021/jp709845u](https://doi.org/10.1021/jp709845u)
- Das, R., Ali, M.E., Abd Hamid, S.B., Ramakrishna, S. and Chowdhury, Z.Z. (2014). Carbon nanotube membranes for water purification: A bright future in water desalination. *Desal.*, 336, 97-109. DOI: [10.1016/j.desal.2013.12.026](https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.12.026)
- De Volder, M.F., Tawfick, S.H., Baughman, R.H. and Hart, A.J. (2013). Carbon nanotubes: present and future commercial applications. *science*, 339(6119), 535-539. DOI: [10.1126/science.1222453](https://doi.org/10.1126/science.1222453)
- Elimelech, M. and Phillip, W.A. (2011). The future of seawater desalination: energy, technology, and the environment. *science*, 333(6043), 712-717. DOI: [10.1126/science.1200488](https://doi.org/10.1126/science.1200488)
- Elishakoff, I., Dujat, K., Muscolino, G., Bucas, S., Natsuki, T., Wang, C.M., Pentaras, D., Versaci, C., Storch, J., Challamel, N. and Zhang, Y. (2013). *Carbon nanotubes and nanosensors: vibration, buckling and ballistic impact*. John Wiley & Sons. 450 pp.
- Fox, R.W., McDonald, A.T. and Mitchell, J.W. (2020). *Introduction to fluid mechanics*. John Wiley & Sons. 612 pp.
- Hou, Y., Wang, M., Chen, X. and Hou, X. (2021). Continuous water-water hydrogen bonding network across the rim of carbon nanotubes facilitating water transport for desalination. *Nano Res.* 14, 2171-2178. DOI: [10.1007/s12274-020-3173-2](https://doi.org/10.1007/s12274-020-3173-2)
- Huray, P.G. (2011). *Maxwell's equations*. John Wiley & Sons. 310 pp.
- Karniadakis, G., Beskok, A. and Aluru, N. (2006). *Microflows and nanoflows: fundamentals and simulation*. Springer Science & Business Media. 824 pp.
- Kim, S.J., Ko, S.H., Kang, K.H. and Han, J. (2010). Direct seawater desalination by ion concentration polarization. *Nat. Nanotechnol.*, 5(4), 297-301. DOI: [10.1038/nnano.2010.34](https://doi.org/10.1038/nnano.2010.34)
- Leng, J., Ying, T., Guo, Z., Zhang, Y., Chang, T., Guo, W. and Gao, H. (2022). Thermally induced continuous water flow in long nanotube channels. *Carbon*, 191, 175-182. DOI: [10.1016/j.carbon.2022.01.049](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.01.049)
- Lim, Y.J., Goh, K., Kurihara, M. and Wang, R. (2021). Seawater desalination by reverse osmosis: Current development and future challenges in membrane fabrication—A review. *Journal of Membrane Science*. 629, 119292. DOI: [10.1016/j.memsci.2021.119292](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119292)
- Liu, X., Wang, M., Zhang, S. and Pan, B. (2013). Application potential of carbon nanotubes in water treatment: a review. *Journal of*

- Environmental *Sciences*. 25(7), 1263-1280. DOI: [10.1016/S1001-0742\(12\)60161-2](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60161-2)
- Luo, Y. and Roux, B. (2010). Simulation of osmotic pressure in concentrated aqueous salt solutions. *J. Phys. Chem. Lett.*, 1(1), 183-189. DOI: [10.1021/jz900079w](https://doi.org/10.1021/jz900079w)
- Lyon, D. and Hubler, A. (2013). Gap size dependence of the dielectric strength in nano vacuum gaps. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, 20(4), 1467-1471. DOI: [10.1109/TDEI.2013.6571470](https://doi.org/10.1109/TDEI.2013.6571470)
- Mann, D.J. and Halls, M.D. (2003). Water alignment and proton conduction inside carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 90(19), 195503. DOI: [10.1103/PhysRevLett.90.195503](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.195503)
- Mayo, S.L., Olafson, B.D. and Goddard, W.A. (1990). DREIDING: a generic force field for molecular simulations. *J. Phys. Chem.*, 94(26), 8897-8909. DOI: [10.1021/j100389a010](https://doi.org/10.1021/j100389a010)
- Mehta, N.A. and Levin, D.A. (2019). Electrospray molecular dynamics simulations using an octree-based Coulomb interaction method. *Phys. Rev. E*, 99(3), 033302. DOI: [10.1103/PhysRevE.99.033302](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.99.033302)
- Oyarzua, E., Walther, J.H. and Zambrano, H.A. (2023). Water flow in graphene nanochannels driven by imposed thermal gradients: the role of flexural phonons. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 25(6), 5073-5081. DOI: [10.1039/D2CP04093J](https://doi.org/10.1039/D2CP04093J)
- Plimpton, S. (1995). Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *J. Comput. Phys.*, 117(1), 1-19. DOI: [10.1006/jcph.1995.1039](https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039)
- Sahebi, M. and Azimian, A.R. (2022). Nanoscale fluid pumping using a symmetric temperature gradient: a molecular dynamics study. *Nanoscale Microscale Thermophys. Eng.*, 26(2-3), 84-94. DOI: [10.1080/15567265.2022.2070561](https://doi.org/10.1080/15567265.2022.2070561)
- Sam, A., Prasad, V. and Sathian, S.P. (2019). Water flow in carbon nanotubes: the role of tube chirality. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 21(12), 6566-6573. DOI: [10.1039/C9CP00429G](https://doi.org/10.1039/C9CP00429G)
- Shannon, M.A., Bohn, P.W., Elimelech, M., Georgiadis, J.G., Marinas, B.J. and Mayes, A.M. (2008). Science and technology for water purification in the coming decades. Nanoscience and technology: *Nature*, 452(7185), 301-310. DOI: [10.1038/nature06599](https://doi.org/10.1038/nature06599)
- Subramani, A. and Jacangelo, J.G. (2015). Emerging desalination technologies for water treatment: a critical review. *Water Res.*, 75, 164-187. DOI: [10.1016/j.watres.2015.02.032](https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.02.032)
- Tersoff, J. (1988). New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Phys. Rev. B* 37(12), 6991. DOI: [10.1103/PhysRevB.37.6991](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.6991)
- Thomas, M. and Corry, B. (2015). Thermostat choice significantly influences water flow rates in molecular dynamics studies of carbon nanotubes. *Microfluid. Nanofluidics*, 18(1), 41-47. DOI: [10.1007/s10404-014-1406-y](https://doi.org/10.1007/s10404-014-1406-y)
- Wang, X., Ramirez-Hinestrosa, S., Dobnikar, J. and Frenkel, D. (2020). The Lennard-Jones potential: when (not) to use it. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 22(19), 10624-10633. DOI: [10.1039/C9CP05445F](https://doi.org/10.1039/C9CP05445F)
- Yang, H.Y., Han, Z.J., Yu, S.F., Pey, K.L., Ostrikov, K. and Karnik, R. (2013). Carbon nanotube membranes with ultrahigh specific adsorption capacity for water desalination and purification. *Nat. Commun.*, 4(1), 1-8. DOI: [10.1038/ncomms3220](https://doi.org/10.1038/ncomms3220)
- Zhao, K. and Wu, H. (2015). Fast water thermo-pumping flow across nanotube membranes for desalination, *Nano Lett.*, 15(6), 3664-3668. DOI: [10.1021/nl504236g](https://doi.org/10.1021/nl504236g)