

واژه‌های کلیدی:

اسمز معکوس،
غشا،
خاصیت ضد رسوب،
اصلاح سطح،
تصفیه آب

بررسی راهکارهای ارتقای خواص رئولوژیکی و ضد رسوب غشاهای مورد استفاده در تصفیه آب

امیر کرمی*

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، دانشجوی دکتری مهندسی پلیمر

چکیده ...

با افزایش سریع تقاضاها در مورد منابع آب شیرین، کمبود آب شیرین بیشتر از قبل احساس می‌شود؛ مسئله مهمی که در توسعه پایدار اقتصادی و اجتماعی بسیاری از کشورها تأثیرگذار است. تاکنون اسمز معکوس (Reverse Osmosis) به عنوان یکی از اصلی‌ترین فناوری‌های تولید آب شیرین از آب‌های شور و منابع فاضلاب به‌طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار گرفته است. با این حال، چالش اصلی پیش روی استفاده‌ی گسترده از فناوری RO، بحث رسوب‌زایی است که منجر به کاهش ظرفیت تولید و افزایش هزینه‌های بهره‌برداری می‌شود؛ بنابراین، تحقیقات بسیاری روی افزایش مقاومت غشای RO در برابر رسوب‌گذاری یا رسوب متمرکز شده است. این مقاله مروری بر توسعه غشاهای ضد رسوب در سال‌های اخیر از جمله انتخاب مونومرهای شروع‌کننده‌ی جدید، بهبود فرایند پلیمری‌شدن سطحی، اصلاح سطحی غشای RO متداول توسط روش‌های فیزیکی و شیمیایی و هم‌چنین غشای RO ترکیبی آلی/معدنی را خواهد داشت. بررسی روند پیشرفت تحقیقات در این مطالعه ممکن است چشم‌اندازی برای توسعه غشاهای ضد رسوب RO فراهم کند و کاربرد فناوری غشاهای RO در تصفیه‌ی آب را نیز در آینده گسترش دهد.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

A.karami@ippi.ac.ir

۱ مقدمه

تا پایان قرن بیستم، جمعیت جهان نسبت به قبل سه برابر شده و پیش بینی می شود طی پنجاه سال آینده، ۴۰ تا ۵۰ درصد دیگر همین مقدار افزایش خواهد یافت. این رشد جمعیت، همراه با صنعتی شدن و شهرنشینی، منجر به افزایش سریع تقاضا برای آب شیرین می شود. علاوه بر این، برخی از منابع آب شیرین موجود به تدریج به دلیل فعالیت های صنعتی یا انسانی آلوده یا غیرقابل دسترس می شوند. انتظار می رود در دهه های آینده مشکلات مربوط به آب حتی در مناطقی که در حال حاضر غنی از آب هستند، با کمبود آب مواجه شوند، بنابراین، توجه بسیاری از محققان به روش های مناسب برای به دست آوردن آب شیرین توسط آب شور، نمک زدایی و استفاده مجدد از آب برای حفظ نسل های آینده معطوف شده است. فناوری اسمز معکوس (RO) که بیش از نیم قرن توسعه یافته است، عملیاتی صنعتی در نظر گرفته می شود و در حال حاضر به عنوان روشی امیدوارکننده، مقبولیتی جهانی کسب کرده است [۱، ۲].

RO فرایندی تحت فشار است که به موجب آن غشای نیمه تراوا (به عنوان مثال غشای RO) اجازه عبور ترکیبات حل شده در آب را نمی دهد، اما اجازه می دهد تا آب از طریق آن عبور کند. اگرچه مفهوم RO برای سال های طولانی شناخته شده است، اما استفاده از RO به عنوان فرایند جداسازی عملی، فناوری نسبتاً جوانی است. پیشرفت فناوری RO تا حد زیادی به توسعه غشاهای RO بستگی دارد؛ زیرا غشا نقش اصلی را بازی می کند و تعیین کننده کارایی فناوری و اقتصادی فرایند RO است. در واقع، در زمان لوب و سوریاراجان روشی برای ساخت غشاهای استات سلولزی نامتقارن با شار و جداسازی آب نسبتاً زیاد در اوایل دهه ۱۹۶۰ توسعه یافت. به خصوص با اختراع کامپوزیت فیلم نازک (TFC)، غشای پلی آمید آروماتیک از طریق پلیمری شدن بین سطحی تهیه شد. با این تفاسیر، فرایند RO برای هر دو غشا، ممکن و عملی شد. به طور خاص تحقیقات و استفاده از سامانه های بازیابی انرژی در سال های اخیر مانند چرخ پلتن، توربوشارژر و مبدل فشار تا حد زیادی انرژی و هزینه های مصرفی و بهره برداری کاهش می یابد و ساخت فناوری RO را رقابتی تر می کند [۳، ۴].

تاکنون، بیشتر غشاهای RO موجود که در بازار تجاری وجود دارد، هنوز از نوع سلولزی نامتقارن (استات سلولزی، تری استات، دی استات سلولزی یا ترکیب آن ها) و نوع TFC است. غشای RO نامتقارن سلولزی با روش وارونگی فاز (Phase Inversion) تهیه می شود، در حالی که غشای TFC RO با تشکیل یک لایه پلی آمید آروماتیک متراکم روی بستر ریزمتخلخل مانند

پلی سولفون و از طریق فرایند پلیمری شدن بین سطحی ساخته می شود. غشای TFC پلی آمید آروماتیک، در مقایسه با غشای سلولزی، به علت شار بالای آب عبوری و عدم عبور نمک، مقاومت در برابر تراکم فشار، عملکرد مطلوب در دامنه ی گسترده دمایی و pH و هم چنین ثبات بالاتر در برابر حمله بیولوژیکی بیشتر مورد توجه قرار می گیرد؛ بنابراین امروزه برای ساخت غشای RO، ارجحیت دارد [۵، ۶].

با وجود بسیاری از مزایای آن، یکی از موانع موجود در استفاده ی گسترده از غشای RO پلی آمید TFC تمایل به رسوب آن است. رسوب، فرایندی است که در آن مواد معدنی یا ذرات موجود در آب روی سطح غشای RO قرار می گیرند به طوری که باعث کاهش شار عبوری شده و بر کیفیت آب تولید شده تأثیر می گذارد. اگرچه عملکرد غشاهای RO دچار رسوب شده، می تواند تا حدی باشد که با روش تمیز کردن مناسب ترمیم شود، ولی به طور حتم سختی عملیات را افزایش داده و طول عمر غشا را کاهش می دهد و این به معنی هزینه های بالاتر فرایندی خواهد بود [۷].

در نتیجه، تلاش های زیادی برای کاهش مشکل این مسئله از جمله ترکیب با فرایندهای پیش تصفیه (Pretreatment Processes)، طراحی غشاهای جدید و توسعه غشاهای ضد رسوب انجام شده است. تاکنون، مقالات متعددی در مورد پیشرفت های خواص ضد رسوب غشاهای RO در چند دهه ی گذشته منتشر شده است. در این مقاله، رسوب دهی غشای RO و به دنبال آن بررسی توسعه ی فناوری روش های ضد رسوب در RO از جمله انتخاب مونومرهای شروع کننده ی جدید، بهبود فرایند پلیمری شدن بین سطحی، اصلاح سطح غشای RO و افزودن ذرات معدنی مورد بحث قرار می گیرد. این مقاله، می تواند به عنوان مرجعی به محققان و تولیدکنندگانی ارائه شود که در حال توسعه غشاهای RO مقاوم در برابر رسوب هستند [۸].

۲ پدیده رسوب در غشاهای RO

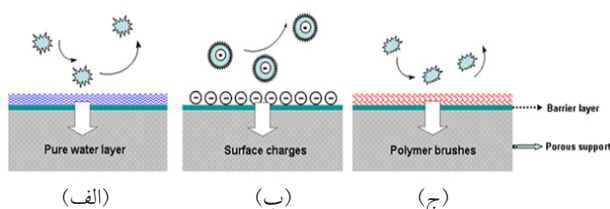
به طور عمده چهار نوع ماده رسوب زا در غشای RO وجود دارد:

۱. مواد غیر آلی (رسوبات نمکی مانند هیدروکسیدهای فلزی و کربنات ها)
۲. مواد آلی (مواد آلی طبیعی مانند اسید هیومیک)
۳. کلونیدی (ذرات معلق مانند سیلیس)
۴. زیستی (مانند باکتری ها و قارچ ها).

به دلیل اینکه غشاهای RO غیرمتخلخل هستند، تشکیل لایه ی رسوب روی سطح غشا، به عنوان سازوکار غالب رسوب

(Anti-fouling) بایستی با توجه مشخصه الکترواستاتیک عامل رسوب، در شرایط عملی توسعه پیدا کنند. به طور مثال برای غشاهای RO استات سلولز و پلی آمید آروماتیک با بار منفی، هر دو آن‌ها را به طور جداگانه در معرض آب‌های حاوی سورفکتانت کاتیونی و سورفکتانت آنیونی قرار دادند. این غشاهای به راحتی توسط مواد با بارهای مخالف رسوب کردند. بر این اساس شرکت Hydranautics، مجموعه‌ای از غشاهای کامپوزیتی RO با رسوب کم (LFC) با سطوح متفاوت مانند LFC-1، LFC-2 و LFC-3 را طراحی کرده است. در مقایسه با غشای RO با بار منفی معمولی، LFC-1 و LFC-3 بار خنثی دارند در حالی که LFC-2 بار مثبت دارد. با این حال، همان‌طور که در بالا نیز ذکر شد، برای استفاده از غشاهای آسزم معکوس کامپوزیتی با رسوب کم (LFC RO) باید خصوصیات بار عامل رسوب هدف را در آب تغذیه در نظر بگیرند. برای همین است که گفته می‌شود هیچ یک از آن‌ها نمی‌توانند در همه‌ی مواقع استفاده شود [۱۵].

سرانجام برخی از نتایج تحقیقات قبلی نشان داد که مولکول‌های آب‌دوست با طول زنجیر بلند متصل به سطح، در پیشگیری جذب ماکرومولکول‌ها مانند پروتئین روی سطح غشا ناشی از سازوکار دفع استریک بسیار مؤثر بودند. وقتی زنجیرهای پلیمری آب‌دوست پیوند زده می‌شوند یا روی سطح غشای آن‌ها ایجاد می‌شود، این لایه آب‌دوست نفوذ کرده از طریق دافعه استریک به پروتئین‌های آب‌گریزی که به سطح غشا می‌رسند، اعمال می‌شود. این سازوکار در شکل (۱-ج) نشان داده شده است. دافعه استریک به دلیل از دست دادن آنتروپی ناشی از محدودیت حجم یا دافعه آسزمی بین لایه‌های پلیمری است که با هم هم‌پوشانی دارند. استفاده از پلیمر شانه‌ای به منظور کاهش رسوب غشایی در میکروفیلتراسیون (MF) و اولترافیلتراسیون (UF) نسبتاً رایج است، اما در نانوفیلتراسیون (NF) و آسزم معکوس نادر است. علاوه بر این، اثر آن تحت تأثیر چگالی، طول و نظم زنجیرهای پیوندی است. بدین ترتیب



شکل ۱ طرح‌واره سازوکارهای ضد رسوب: (الف) لایه آب خالص، (ب) دافعه الکترواستاتیک و (ج) دافعه استریک [۱۵].

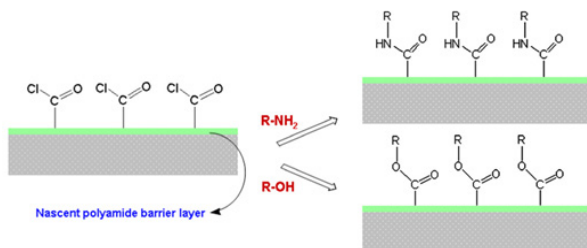
یاد می‌شود. رسوب کردن در غشای RO رابطه‌ی نزدیکی با برهم‌کنش‌های بین سطح غشا و رسوبات دارد. مطالعات قبلی نشان می‌دهد که خواص شیمی فیزیکی سطح غشای RO مانند آب‌دوستی، زبری و بار الکترواستاتیک عوامل مهم و مؤثری در رسوب‌دهی غشا است. علاوه بر این، اگر غشای RO دارای مولکول‌های با زنجیر بلند و محدود به سطح باشد (مثل پلیمرهای شانه‌ای)، اثر دافعه‌ی استریک (Steric Repulsion) عاملی است که باید مورد توجه قرار گیرد [۹-۱۱].

اولاً به طور کلی پذیرفته شده که افزایش آب‌دوستی، باعث می‌شود مقاومت در برابر رسوب بالاتری حاصل شود؛ زیرا بسیاری از مواد رسوب‌زا مانند پروتئین ماهیت آب‌گریز دارند. لایه‌ای آب خالص به راحتی روی سطح بسیار آب‌دوست آن تشکیل می‌شود که می‌تواند از جذب رسوبات آب‌گریز روی سطح غشا جلوگیری کند و در نتیجه رسوب را کاهش می‌دهد. طرح‌واره این سازوکار در شکل (۱-الف) نشان داده شده است. در حقیقت، مطالعات بی‌شماری برای افزایش آب‌دوستی سطح غشا با هدف بهبود عملکرد ضد رسوب انجام شده است. با این حال، باید توجه داشت که آب‌دوستی سطح غشا ممکن است تأثیر منفی بر مقاومت در برابر رسوب‌گذاری اجزای آب‌دوست به عنوان عامل ایجاد رسوب داشته باشد [۱۳، ۱۲]. ثانیاً انتظار می‌رود غشای دارای سطح صاف، احتمال رسوب زدگی کمتری داشته باشد و این احتمال وجود دارد که عوامل ایجاد رسوب، بیشتر توسط توپولوژی‌های ناهموار و زبر در مقایسه با سطوح غشایی صاف‌تر جذب شوند. الیمک و دیگر همکاران، نقش مورفولوژی سطح غشا را در رسوب کلئیدی استات سلولز و TFC پلی آمید آروماتیک بررسی کردند. نتایج نشان داد، به طور قابل توجهی میزان رسوب بالاتری برای غشاهای TFC پلی آمید در مقایسه با غشاهای استات سلولز حاصل خواهد شد. نرخ رسوب بالاتر برای غشاهای RO پلی آمید آروماتیک TFC به زبری سطح بزرگ‌تر آن نسبت داده شد. مطالعات دیگر نیز نشان داد که زبری سطح با رسوب کلئیدی غشاهای RO ارتباط مستقیم دارد. در نتیجه، کاهش زبری سطح می‌تواند خاصیت ضد رسوب غشای RO را بهبود بخشد (با این حال، ناهمواری سطح غشا ممکن است به ضرر شار عبوری از غشا باشد) [۱۳، ۱۴]. ثالثاً بار سطحی نیز عامل مهم و تأثیرگذاری بر رسوب‌گذاری غشا است. درک این مسئله برای ما آسان است که اگر نیروی دافعه‌ی الکترواستاتیک و نه جاذبه، بین سطح غشا و عامل رسوب در محلول خوراک ایجاد شود برای کاهش رسوب غشا، مزیت محسوب خواهد شد. این امر در شکل (۱-ب) نشان داده شده است. به عبارت دیگر غشاهای RO ضد رسوب

مشابه، هدف این مفهوم برای بهبود ویژگی‌های سطح غشا، مانند افزایش آب‌دوستی، کاهش زبری و معرفی پلیمرهای شانه‌ای است. از این رو، خاصیت ضد رسوب غشاهای RO تهیه‌شده را افزایش می‌دهد. روش اول، افزودن اصلاح‌کننده‌های فعال آلی به محلول TMC یا MPD است. اصلاح‌کننده‌ها می‌توانند در طی فرایند پلیمری شدن بین سطحی، در واکنش شرکت کنند و وارد لایه‌ی با عملکرد ممانعت شوند، تا بتواند ویژگی سطح و مقاومت در برابر رسوب غشاهای RO حاصل را بهبود بخشد. به عنوان مثال رانا و همکاران [۱۲]، ۴،۴-متیلن بیس (فنیل ایزوسیانات) (MDI) و PEG (متوسط وزن مولکولی ۲۰۰ و ۱۰۰۰) را به فاز آلی حاوی TMC در پلیمری شدن سطحی اضافه کردند تا درشت مولکول‌های آب‌دوست اصلاح‌کننده سطح (iLSMM) را به غشاهای TFC ترکیب کنند.

جدا از روش بالا کانگ و همکارانش [۳۳]، ایده دیگری ارائه دادند. همان‌طور که می‌دانیم، غشای TFC پلی‌آمیدی RO از TMC و MPD تهیه‌شده به روش پلیمری شدن سطحی، معمولاً حاوی گروه‌های اسید کربوکسیلیک در سطح است که از آب‌کافت گروه‌های آسید کلرید غیر واکنشی تهیه شده‌است. به عبارت دیگر، سطح غشای جدید پلی‌آمید RO دارای گروه‌های آسید هالید بی‌شماری است. بر همین اساس، گروه‌های فعال آسید کلرید، روش اصلاح سطح جدید در غشای پلی‌آمید RO با اتصال شیمیایی ساخته شد که در شکل (۳) خلاصه شده‌است. نوعی پلیمر آب‌دوست (آمینو پلی‌اتیلن گلیکول مونومتیل اتر، MPEG-NH₂) به عنوان اصلاح‌کننده روی سطح غشا به منظور بهبود خاصیت ضد رسوب پیوند زده شد. غشای RO آماده شده به دلیل اثر افزایش آب‌دوستی و دافعه‌ی استریک، مقاومت نسبتاً بهتری در برابر رسوب به نمایش می‌گذارد. با این حال، از آنجا که اصلاح‌کننده ماکرومولکولی دارای فعالیت کمتری بود، سطح غشای حاصل کاملاً پوشیده نشده و زبری بیشتری داشت که مطلوب نبود [۸،۱۲].

چندی بعد وی و همکاران [۲۲]، از همان روش برای پیوند



شکل ۳ اصلاح سطح غشای RO پلی‌آمیدی نوظهور برپایه‌ی گروه‌های آسید کلرید واکنش داده نشده روی سطح [۸].

باید کارهای بیشتری در این زمینه انجام شود [۱۱،۱۴،۱۵]. درک سازوکار رسوب‌زدایی می‌تواند در توسعه‌ی غشاهای ضد رسوب کمک کند. در ادامه، بررسی روند پیشرفت روش‌های توسعه مورد بازبینی قرار می‌گیرد. بیشتر تحقیقات برپایه‌ی مباحث ذکر شده مثل معرفی لایه‌ی آب‌دوست، کاهش زبری سطح، بهبود خاصیت بار الکترواستاتیک و استفاده از اثر دافعه‌ی استریک انجام شده است.

۳ توسعه مواد RO جدید یا بهبود فرایند پلیمری شدن بین سطحی

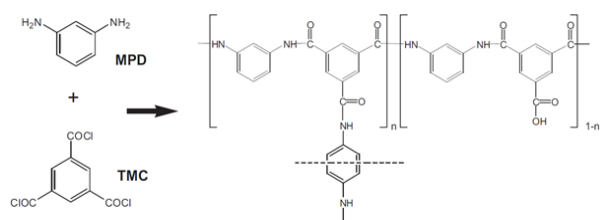
۳-۱ انتخاب پلیمری شدن بین سطحی جدید مونومرها

در میان مونومرهای فعال مورد استفاده برای تشکیل لایه‌ی فعال پلی‌آمید در غشای RO، m-فنیل‌دی‌آمین (MPD) و تری‌مزیول کلراید (TMC) در گذشته و حال بیشتر رایج هستند. در واقع، بسیاری از غشاهای RO با تطبیق شرایط پلیمری شدن بین سطحی از MPD و TMC تولید می‌شوند. شکل (۲) لایه‌ی مترآم غشای RO پلی‌آمیدی برپایه‌ی TMC و MPD از طریق پلیمری شدن بین سطحی را نشان می‌دهد.

با این حال، محققان هرگز برای یافتن سطح جدیدی از مونومرهای پلیمری شدن برای بهبود عملکرد غشای مقاوم در برابر رسوب متوقف نمی‌شوند. مونومرهای شروع‌کننده جدید معمولاً شامل گروه‌های عامل دار یا قطبی بیشتری هستند؛ بنابراین غشای RO تهیه‌شده سطح نرم‌تر یا آب‌دوستی بهتری را از خود نشان می‌دهد که برای بهبود ویژگی ضد رسوب ماده سودمند خواهد بود. ساختار مونومرها یا اصلاح‌کننده‌های مورد مطالعه در تحقیقات قبلی در جدول (۱) ذکر شده‌است [۱۶،۱۷].

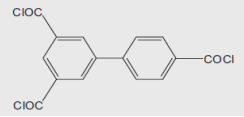
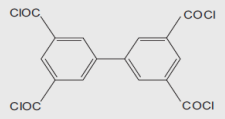
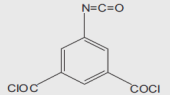

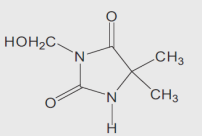
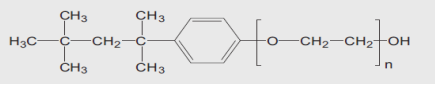
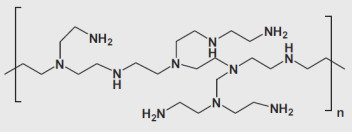
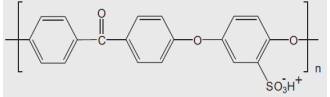
۳-۲ بهبود فرایند پلیمری شدن بین سطحی

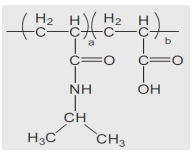
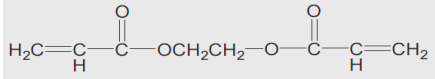
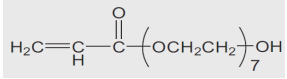
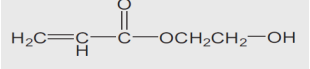
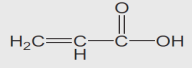
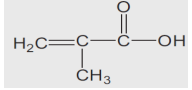
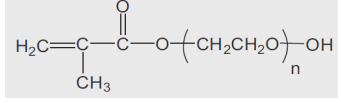
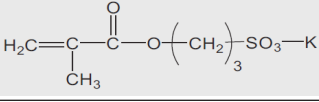
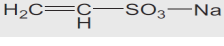
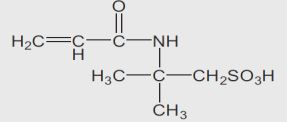
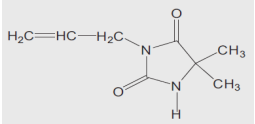
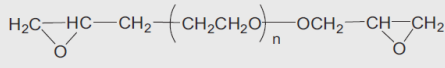
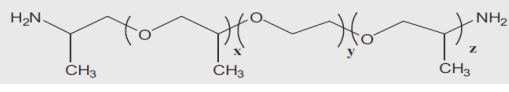
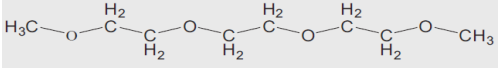
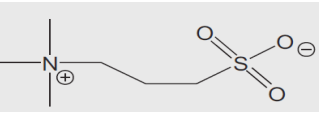
علاوه بر کشف مونومرهای جدید، برخی تحقیقات نیز در مورد بهبود فرایند پلیمری شدن بین سطحی نیز وجود دارد. به طور



شکل ۲ لایه‌ی پلی‌آمید RO به دست آمده از MPD و TMC از طریق پلیمری شدن بین سطحی [۱۶].

جدول ۱ خلاصه ساختار مونومرها یا اصلاح‌کننده‌های موجود در مطالعات پیشین.

مراجع	ساختار	مونومر و اصلاح‌کننده
[۱۶]		۳،۴،۵-بی فنیل تری‌اسیل کلرید
[۱۶]		۳،۳،۵،۵-بی فنیل تترا‌اسیل کلرید
[۱۸]		۵-ایزوسیاناتو-ایزوفتالوئیل کلرید (ICIC)
[۸،۱۹]		۴،۴-متیلن بیس (فنیل ایزوسیانات) (MDI)
[۸،۲۰]	$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$	پلی اتیلن گلیکول (PEG)
[۲۱]	$\text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	مونومتیل اتر آمینو پلی اتیلن گلیکول
[۲۲]		۳-مونومتیلول -۵،۵-دی متیل هیدانتوئین
[۲۳،۲۴]		سطح فعال پلی اتیلن اکسید سری T-X
[۲۳]	$\text{H}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_m-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$	سطح فعال پلی اتیلن اکسید سری P
[۲۵]		پلی اتیلن ایمین (PEI)
[۲۶،۲۷]		پلی (اتر اتر کتون) سولفون (SPEEK)
[۲۸]	$\left[\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}} \right]_n$	پلی وینیل الکل (PVA)
[۱۷]	$\text{OH}-(\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_5-\text{NH})_x-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_y-\text{H}$	PEBAX_ ۱۶۵۷

[۲۹]		پلی (ایزوپروپیل آکریل امید-اکریلیک اسید)
[۳۰]		دی اکریلات پلی (اتیلن گلیکول) (PEGDA)
[۳۰]		اکریلات پلی (اتیلن گلیکول) اکریلات (PEGA)
[۳۰]		۲-هیدروکسی اتیل اکریلات (HEA)
[۳۰]		اسیداکریلیک (AA)
[۳۱]		اسیدمتاکریلیک (MA)
[۳۱]		پلی اتیلن گلیکول متاکریلات (PEGMA)
[۳۱]		۳-سولفو پروپیل متاکریلات (SPM)
[۳۲،۳۱]		وینیل سولفونیک اسید (VSA)
[۳۱]		اسید ۲-آکریل آمیدو-۲-متیل پروپان-سولفونیک (AMPS)
[۲۲]		۳-آلیل-۵،۵-دی متیل هیدنتوئین (ADMH)
[۱۰]		پلی (اتیلن گلیکول) دیگلیسیدیل اتر (PEGDE)
[۳۳]		مشتق پلی (اتیلن گلیکول)
[۳۴]		تری متیلن گلیکول دی متیل اتر (تریگلیم)
[۳۵،۳۶]		اصلاح کننده زوج یون (Zwitterionic)

[۲۵]، غشای پلی آمید RO را توسط الکترواستاتیک خود مونتاژ پلی اتیلن ایمین (RO) در سطح غشا، اصلاح کردند. تغییر شارژ سطح غشا به دلیل استفاده از لایه‌ی RO نشان داده شد که مقاومت به رسوب در برابر رسوبات کاتیونی را افزایش می‌دهد که این امر به دلیل دافعه الکترواستاتیک پیشرفته است که مانند اثر افزایش آب‌دوستی سطح است.

۴-۱-۲ پوشش دهی سطح

پوشش دهی سطح، روشی مناسب و کارآمد برای اصلاح سطح غشاهاست و به طور گسترده برای خواص سطحی غشاهای RO مرسوم و رایج اتخاذ شده است. در این روش، غشاهای RO نمی‌توانند فقط با استفاده از پلیمرهای نامحلول در آب (تجاری یا مصنوعی ساخته شده) به طور مستقیم پوشش داده شوند، بلکه با مولکول‌های محلول در آب پوشش داده شده است و به دنبال آن پیوند متقابل ایجاد می‌شود تا آنها را در آب نامحلول کند. در اینجا، پوشش به عنوان لایه محافظ برای کاهش یا از بین بردن جذب رسوبات روی غشا و فرایندهای غشایی عمل می‌کند. پوشش دهی سطح ساده است و به راحتی کنترل می‌شود؛ بنابراین مورد توجه بسیاری از محققان و تولیدکنندگان غشا قرار گرفته است [۱۷].

لوئی و همکارانش [۱۷]، مطالعه‌ی دیگری را روی پوشش فیزیکی غشاهای تجاری RO پلی آمید با PEBAX 1657 که کوپلیمر بلوکی بسیار آب‌دوستی از نایلون-۶ و پلی اتیلن گلیکول است، انجام دادند. پوشش تا حد زیادی زبری سطح را کاهش داده بدون اینکه تغییر قابل توجهی در زاویه‌ی تماس ایجاد کند. در طول آزمایش رسوب طولانی مدت (۱۰۶ روز) با امولسیون روغن/سورفکتانت/آب، میزان کاهش شار برای غشاهای بدون پوشش کندتر است. با این حال، پوشش منجر به کاهش شار آب به ویژه برای غشاهای RO با شار بالا (ESPA1 و ESPA3) بود. اخیراً، نویسندگان به طور مرتب اثرات شرایط فرایند پوشش دهی سطح در نفوذ آب و خواص دفع نمک را به منظور افزایش یا بازیابی شار آب غشای RO پوشش داده شده بررسی کرده اند.

۴-۲ روش شیمیایی

۴-۲-۱ ایجاد خاصیت آب‌دوستی

همان‌طور که در بالا گفته شد، آب دوست کردن سطح غشا برای افزایش مقاومت در برابر رسوب سودمند است، زیرا بسیاری از رسوبات ماهیتی آب‌گریز دارند. کولکامی و همکارانش [۳۷]،

مشتق هیدانتوین با مولکول کوچک‌تر، ۳-مونومتیلول-۵،۵-دی متیل هیدنتوین (MDMH)، روی سطح غشای RO نوظهور استفاده کرد. از طریق اصلاح، آب‌دوستی سطح غشاء با کاهش زاویه تماس از ۵۷/۷ به ۵۰/۴ - ۳۱/۵ به وضوح افزایش یافت، بدون اینکه تغییر واضحی در زبری سطح اتفاق بیفتد. نتایج آزمون با استفاده از اشرشیا کلائی (Escherichia Coli) به عنوان ریزاندام‌واره عامل رسوب، پیشگیری اساسی از غشاهای اصلاح شده در جهت مقاومت به رسوب زیستی را تأیید کرد. همچنین، شایان گفتن است که غشای MDMH-RO اصلاح شده، دارای مقاومت به کلرینه شدن بالایی است؛ بنابراین به عنوان نوع جدیدی از غشای RO مقاوم به کلر و ضد رسوب زیستی ارائه شد [۲۲].

۴ اصلاح سطح غشاهای RO مرسوم

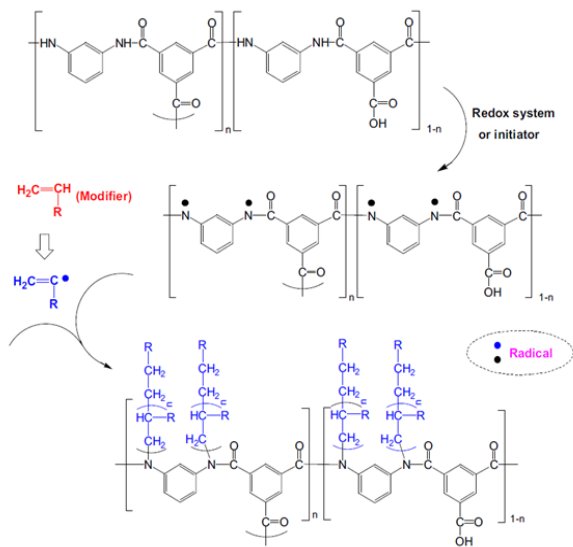
اصلاح سطح غشاهای موجود نیز به عنوان مسیر بالقوه و مؤثری برای ایجاد خاصیت ضد رسوب در غشاها در نظر گرفته شده است؛ بنابراین تاکنون مقالات زیادی در رابطه با اصلاح سطحی غشاهای RO مرسوم به بحث افزایش توانایی ضد رسوب، بهبود مورفولوژی و خصوصیات سطح پرداخته است. اصلاح سطح در این رویکرد از روش‌های فیزیکی تا شیمیایی متغیر است.

۴-۱ روش فیزیکی

۴-۱-۱ جذب سطحی

جذب فیزیکی ابزاری ساده برای اصلاح و ساختار سطوح پلیمری است. برخی از محققان این روش را برای اصلاح خصوصیات سطحی فیلتراسیون غشاهای آب تصویب کردند. به عنوان مثال ویلبرت و همکارانش [۲۳]، مجموعه‌ای از سورفکتانت‌های همگن پلی اتیلن اکسید (سری T-X و سری P) را برای اصلاح سطح غشای مخلوط استات سلولز و پلی آمید استفاده کردند. جذب سطحی که در آن بخش آب‌گریز سورفکتانت انرژی جاذبه برای سطح پلیمری دارد، در مشخصات سطح غشا تغییر ایجاد می‌کند. آزمایش‌ها نشان داد که زبری غشای پلی آمید RO پس از تصفیه کاهش یافته است و خاصیت ضد رسوب در محلول آبگوشت سبزیجات در مقایسه با غشای اصلاح نشده بهبود یافته است. با این حال، نتایج غشای RO استات سلولز بی نتیجه بود.

علاوه بر سورفکتانت‌ها، پلی الکترولیت‌های شارژ شده نیز برای اصلاح سطح غشای RO استفاده می‌شود. ژو و همکارانش



شکل ۴ اصلاح سطح غشاء RO پلی آمید از طریق پیوند رادیکالی [۲۲].

را بر اساس واکنش گروه‌های آمین اولیه با گروه‌های انتهایی اپوکسی پلی (اتیلن گلیکول) دی گلیسیدیل اتر (PEGDE) اصلاح کردند. با اینکه غشاها پس از اصلاحات، حداقل تغییرات را تجربه کردند؛ اما به‌طور کلی در ویژگی‌های سطح آن‌ها (مثل بار سطحی، آب‌دوستی و زبری)، مقاومت در برابر رسوب مواد فعال سطحی باردار و امولسیون‌ها را نشان می‌دهند. علاوه بر این، آن‌ها دریافتند که وزن مولکولی PEGDE تأثیر بیشتری نسبت به غلظت PEGDE در مقاومت به رسوب غشاء دارد. اصلاح غشاء RO با غلظت‌های پایین‌تر (یعنی کمتر از ۱ درصد وزنی) از وزن مولکولی بالاتر (مثل بیشتر از ۱۰۰۰) PEGDE ممکن است برای بهینه‌سازی و ایجاد تعادل بین شار آب و مقاومت در برابر رسوب مناسب باشد. به‌طور مشابه کانگ و همکارانش [۳۳]، برای اصلاح غشاهای پلی آمید RO با استفاده از نوع گلیسیدیل مواد و غشا، نتایج حاصل بهتری در مقاومت در برابر رسوب نشان داد. شکل (۵) طرح‌واره اصلاح سطح غشای پلی آمید RO براساس واکنش شیمیایی بین گروه‌های آمین اولیه و اصلاح‌کننده‌ی اپوکسی را نشان می‌دهد.

علاوه بر این، آن‌ها روش تغییر سطح مختلف پلی آمید RO بر اساس گروه اسیدهای کربوکسیلیک موجود در سطح با کمک کربودی‌امید توسعه دادند. کربودی‌امید، واکنش‌دهنده‌ی جفت‌کننده برای فعال کردن گروه‌های اسید کربوکسیلیک است و باعث افزایش واکنش اصلاح می‌شوند. روند پیوند مشتقات PEG روی غشای پلی آمید RO در شکل (۶) نشان داده شده است [۳۳].

با برخی از مواد آب‌دوست‌ساز از جمله هیدروفلوئوریک، اسیدهای کلریدریک، سولفوریک، فسفر و نیتریک، غشاهای TFC RO را اصلاح کردند. در قسمت‌های قابل حل در امتداد زنجیره پلی آمید، اندازه‌گیری زاویه نشان داد که واکنش‌ها باعث آب‌کافت جزئی بخش‌های آب‌دوست NH_2 و COOH شده است. خصوصیات سطح، افزایش آب‌دوست بودن سطح غشا بعد از اصلاح را نشان داد. روش پیشنهادی بسیار ساده و آسان انجام شد. با این حال، غلظت اسید و زمان قرار گرفتن در معرض آن باید به‌خوبی کنترل شود تا از تخریب آن جلوگیری شود؛ زیرا ساختارهای پلیمری، منجر به کاهش عبور نمک می‌شود. علاوه بر این، خاصیت ضد رسوب غشای RO اصلاح‌شده در مطالعه‌ی آن‌ها بررسی نشده است.

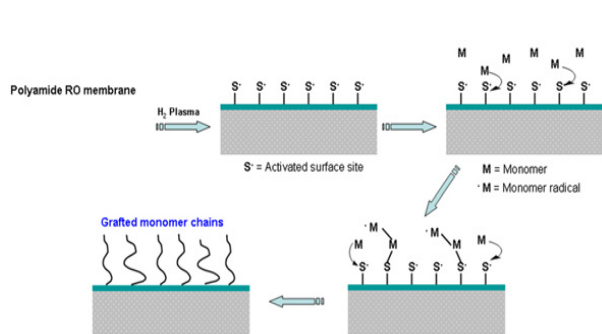
۴-۲-۲ پیوند رادیکالی

پیوند رادیکالی، روشی مؤثر برای اصلاح پلیمر است. در این فرایند، برای تحقق اصلاح مواد غشایی رادیکال‌های آزاد از آغازگرها تولید می‌شوند و به پلیمر منتقل می‌شوند تا با مونومر واکنش نشان دهد. به‌طور کلی محل پیوند پیشنهادی برای زنجیر پلی آمید در پیوند آمید، هیدروژن است.

وی و همکارانش [۲۲]، مطالعه‌ای در رابطه با ایجاد پیوند رادیکالی انجام داد. با این وجود، ماده‌ی آغازگر در مطالعه‌ی آن‌ها ۲،۲-آزوبیس (ایزوبوتیرامیدین) دی‌هیدروکلرید (AIBA) بود که می‌تواند با ایجاد حرارت تجزیه شده و رادیکال‌های آزاد تولید کند. در مطالعه‌ی آن‌ها، ۳-آلیل-۵،۵-دی‌متیل‌هیدنتوئین (ADMH) بود که به‌عنوان مونومر عامل پیوند استفاده شد. به‌طور مشابه، پیوند ADMH غشاهای RO از زاویه تماس کمتری برخوردار بودند که نشان‌دهنده‌ی افزایش آب‌دوستی سطح است. پس از قرار گرفتن در معرض تعلیق سلول میکروبی، غشای اصلاح شده کاهش کمی در شار آب خالص و جذب کمتری از تجمعات میکروبی در سطح داشت که در نتیجه بهبود خواص ضد رسوب زیستی را در پی داشت. طرح‌واره این پیوند رادیکالی را می‌توان در شکل (۴) مشاهده کرد.

۴-۲-۳ اتصال شیمیایی

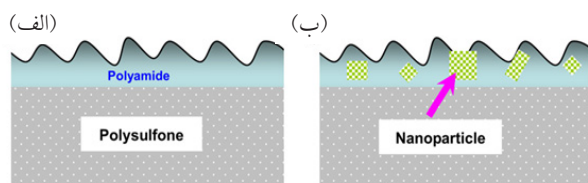
سطح غشای پلی آمید RO رایج، کربوکسیلیک اسید و گروه‌های آمین اولیه (در انتهای زنجیر) است. این گروه‌های نسبتاً فعال، امکان اصلاح سطح از طریق واکنش شیمیایی یا کوپلینگ را دارند. برخی از تحقیقات بر همین اساس، برای بهبود خواص سطح غشا و سایر عملکردها انجام شده است. ون واگنر و همکارانش [۱۰]، غشای پلی آمید RO تجاری



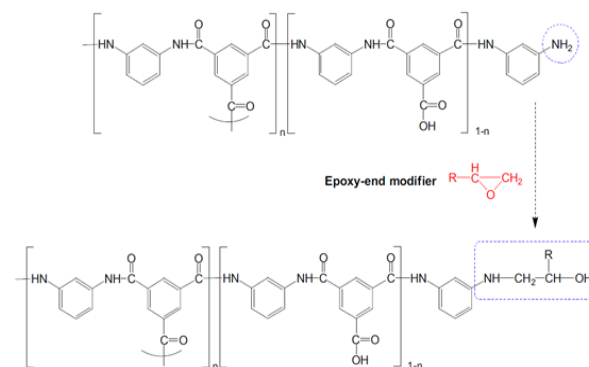
شکل ۷ اصلاح غشای پلی آمید RO از طریق فعال سازی سطح ناشی از پلاسما و پیوند سطح [۳۸].

این فرایند ترکیبی از پلیمرها (عملکرد بالا در نمک زدایی، انعطاف پذیری و سهولت تولید) با عملکردهای منحصر به فرد مولکولی (آب دوستی قابل تنظیم، تراکم بار، ساختار دارای منفذ و قابلیت ضد میکروبی همراه با پایداری شیمیایی و حرارتی و مکانیکی بهتر) از جمله خواص مهم غشای رایج است. غشاهای ترکیبی ارگانیک/معدنی را می توان با پوشش مستقیم ذرات معدنی روی سطح غشا یا ترکیب ذرات معدنی از طریق فرایند پلیمری شدن بین سطحی در ساختار غشا تهیه کرد. ذرات غیر آلی که معمولاً مورد استفاده قرار می گیرند شامل TiO_2 ، SiO_2 ، Zeolite A و نانوذرات نقره و هم چنین مواد شبه متخلخل هستند [۴۰].

روش دیگر برای تهیه غشای RO هیبریدی آلی/غیر آلی، افزودن ذرات معدنی نانو ساختار در فاز TMC یا فاز MPD برای پخش آن ها در ساختار غشایی از طریق فرایند پلیمری شدن سطحی است. این ایده مشابه مطالعه روی اصلاح کننده های آلی ذکر شده در بخش (۲-۳) است. جئونگ و همکاران [۳۹]، روشی را برای تهیه نانوکامپوزیت لایه نازک (TFN) گزارش دادند. غشای پلی آمید RO همان طور که در شکل (۸) نشان داده شده است، توسط نانوذرات زئولیت A با درصد وزنی بین ۰/۴-۰/۰۴ در محلول TMC سنتز شده است (اندازه ی ذرات از ۵۰



شکل ۸ تصویر مفهومی (الف) ساختارهای غشایی TFC و (ب) TFN [۳۹].



شکل ۵ اصلاح سطح غشای پلی آمید RO بر اساس واکنش شیمیایی بین گروه های آمین اولیه و اصلاح کننده های اپوکسی [۳۳].

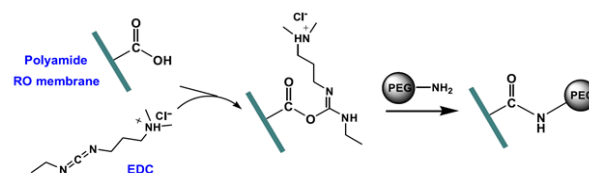
۴-۲-۴ پلیمری شدن پلاسما یا پلیمری شدن از طریق القای پلاسما

اصلاح از طریق پلاسما روشی برای بهبود خواص سطح مواد پلیمری برای اصلاح سطح است. این روش شامل پلیمری شدن پلاسما یا پلیمری شدن از طریق القای پلاسما است. پلیمری شدن پلاسما یک مرحله است و از پلاسما برای رسوب پلیمر روی سطوح غشا استفاده می شود. پلاسما برای فعال سازی سطح به منظور تولید گروه های اکسید یا هیدروکسید است که می تواند در روش های پلیمری شدن (فرایند دو مرحله ای) رایج استفاده شود. تاکنون، از درمان با پلاسما روی انواع مواد از جمله اصلاح سطح غشاهای TFC RO استفاده شده است.

علاوه بر این، لین و همکارانش [۳۸]، مطالعه ای در رابطه با نانو ساختار سطح غشاهای RO از طریق پلیمری شدن ناشی از پلاسما برای مقاومت در برابر رسوب و بهبود عملکرد شار ارائه دادند. این روند اصلاح سطح در شکل (۷) خلاصه شده است.

۵ آماده سازی غشاهای ترکیبی RO با ذرات معدنی

به غیر از اصلاح کننده های آلی، اختلاط ذرات معدنی در مقیاس نانو به غشا، پیشرفت مهمی در غشای ضد رسوب RO است.



شکل ۶ اصلاح سطحی غشای پلی آمید RO توسط پیوند ناشی از کربودی ایمید با مشتقات PEG [۳۳].

غشاهای نانو کامپوزیتی RO که صنعتی شده‌اند در حال حاضر در بازار وجود دارند و ممکن است در آینده به‌طور گسترده مورد استفاده قرار گیرد.

با وجود دستاوردها، هنوز برخی مسائل یا چالش‌ها پیش روی غشاهای ضد رسوب وجود دارد. اولاً، بسیاری از روش‌های در حال توسعه محدود به تحقیقات علمی است و در حال حاضر به دلیل هزینه بالا، روش‌های عملیاتی پیچیده یا مشکل طراحی در مقیاس بزرگ (Scaling Up)، فقط تعداد کمی از این روش‌ها برای استفاده تجاری آماده هستند. ثانیاً، باید توجه بیشتری به مطالعات در رابطه با رسوب در مدت زمان‌های طولانی شود. پایداری اصلاح‌کننده‌ها نیز باید طبق کاربرد واقعی آن‌ها تأیید شود. در واقع، پیشرفت خاصیت ضد رسوب از طریق برخی تغییرات فیزیکی، مانند جذب سطحی یا حتی پوشش سطح، ممکن است به راحتی در عملکردهای طولانی مدت و از بین رفتن اصلاح‌کننده‌ها بدتر شود. به‌طور کلی، پیوند کووالانسی شیمیایی بین غشا و اصلاح‌کننده از فیزیکی بهتر است و کاربرد عملی‌تری دارد. با این حال، معمولاً در روش اصلاح شیمیایی، تجهیزات یا عوامل شیمیایی مورد نیاز است. همین امر باعث افزایش هزینه تولید یا آلودگی محیط زیست می‌شود. ثالثاً، مطالعات اندکی بر پایداری و خودتمیزشوندگی اصلاح‌کننده‌های سطح متمرکز شده‌است. در واقع، تمیزشوندگی فرایندی ضروری در استفاده از غشای RO است. اسید و بازها یا تمیزکننده‌های دیگر محیط ممکن است باعث تخریب اصلاح‌کننده‌ها شود که این امر بایستی در کاربرد عملی مورد توجه قرار گیرد.

آخرین مورد، اما نه کم‌اهمیت، این است که حتی برای غشای ضد رسوب، ایجاد رسوب کاملاً قابل جلوگیری نیست. هیچ غشایی وجود ندارد که تحت هر شرایطی از رسوب زدگی عاری باشد. همچنین، انتخاب و استفاده از غشای RO باید بر اساس مشخصه‌ی رسوب موجود در محلول تغذیه باشد. علاوه بر این، برخی اقدامات دیگر مانند بهینه‌سازی در طراحی مدول، پیش‌تصفیه مناسب و تمیز کردن موثر غشا نیز مورد نیاز است.

نانومتر تا ۱۵۰ نانومتر متغیر است). پراکنش نانوذرات بلافاصله قبل از پلیمری شدن بین سطحی با استفاده از فراصوت به مدت زمان ۱ ساعت در دمای اتاق به دست آمد.

۶ نتیجه‌گیری

توسعه مباحث مربوط به خاصیت ضد رسوب در غشاهای مورد استفاده در تصفیه آب، تحقیق و بررسی مهم در جهت بهبود و اثربخشی فناوری RO به منظور تصفیه آب است و در سال‌های اخیر توجه گسترده‌ای را به خود جلب کرده است. در این مقاله، پیشرفت‌های اخیر در این زمینه بررسی شده‌است. روش‌های توسعه، به اصلاح سطح غشاهای RO مرسوم، بهبود فرایند پلیمری شدن بین سطحی و بهره‌برداری از غشاهای RO جدید وابسته است که از جمله مباحث موجود در این مقاله بود. اصلاح سطح، روشی موثر برای بهبود خواص سطح غشا و در نتیجه بهبود عملکرد مقاوم به رسوب است. جدا از رویکردها و اصلاح‌کننده‌های آب‌دوست که در بالا بیان شد، برخی از روش‌های دیگر مانند روش پلیمری شدن رادیکالی انتقال اتم (ATRP) و سایر اصلاح‌کننده‌ها مانند شارژ مواد یون دو قطبی (Zwitterionic) نیز بالقوه به منظور تولید غشاهای ضد رسوب RO هستند. با این حال، اصلاح سطحی به روش فیزیکی یا روش شیمیایی، معمولاً منجر به زوال شار آب می‌شود. مسئله کاهش شار و خاصیت ضد رسوب باید بهینه و متعادل باشد. علاوه بر این، اصلاح پس از ساخت سطح غشای RO باعث افزایش مشکلات تولید یا به افزایش هزینه عملیات منجر می‌شود. روشی که به موجب آن مقاومت رسوب غشا افزایش می‌یابد را می‌توان درجا افزایش داد (به عنوان مثال، در مراحل روند آماده‌سازی) که از نظر عملی مورد توجه ویژه قرار گرفته است. غشاها راهکار جدیدی در جهت توسعه فناوری RO هستند. غشاهای RO ترکیبی آلی/معدنی خواص جذابی مانند نفوذپذیری، ضد رسوب و خود تمیزکنندگی نشان می‌دهند که آن‌ها را در استفاده‌های تجاری بسیار امیدوارکننده کرده است. درحقیقت،

مراجع

- Shannon M.A., Bohn P.W., Menachem Elimelech, John G. Georgiadis, Benito J. Marinas, and Anne M. Mayes. Science and Technology for Water Purification in the Coming Decades. *Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals*, 337-346, **2010**.
- Subramani A., and Hoek E.M.V., Biofilm Formation, Cleaning, Re-formation on Polyamide Composite Membranes. *Desalination*, 257, 73-79, **2010**.
- Malaeb L., and George M.A., Reverse Osmosis Technology for Water Treatment: State of the Art Review. *Desalination*, 267, 1-8, **2011**.
- Ruth H.H., Woo Y.C., Mezemir D.M., Chul K.B., Park Kwang-Duck., and Choi June-Seok., Reverse Osmosis Membrane Fabrication and Modification Technologies and Future Trends: a Review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 276, 102100, **2020**.
- Dan Li., and Wang H., Recent Developments in Reverse Osmosis Desalination Membranes. *Journal of Materials Chemistry*, 20, 4551-4566, **2010**.
- Selda E.I., Saffarimandoab F., Guclu S., Koseoglu-Imer D.Y., Tunaboylu B., Menciloglu Y., Koyuncu I., and Unal S., Surface Modification of Reverse Osmosis Desalination Membranes with Zwitterionic Silane Compounds for Enhanced Organic Fouling Resistance. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60, 5133-5144, **2021**.
- Quanfu An., Feng Li., Yanli Ji., and Huanlin C., Influence of Polyvinyl Alcohol on the Surface Morphology, Separation and Anti-fouling Performance of the Composite Polyamide Nanofiltration Membranes. *Journal of Membrane Science*, 367, 158-165, **2011**.
- Dipak R., Kim Y., Matsuura T., and Arafat H.A., Development of Antifouling Thin-film-composite Membranes for Seawater Desalination. *Journal of Membrane Science*, 367, 110-118, **2011**.
- Lauren F.G., Lawler D.F., Freeman B.D., Marrot Benoit, and Moulin Philippe. Reverse Osmosis Desalination: Water Sources, Technology, and Today's Challenges. *Water Research*, 43, 2317-2348, **2009**.
- Van W., Elizabeth M., Alyson C.S., Sharma M.M., Young-Hye L., and Benny D.F., Surface modification of Commercial Polyamide Desalination Membranes Using Poly (Ethylene Glycol) Diglycidyl Ether to Enhance Membrane Fouling Resistance. *Journal of Membrane Science*, 367, 273-287, **2011**.
- Zhang Y., Ying W., Guoyuan P., Xiangrong W., Yu Li., Hongwei S., and Yiqun L., Preparation of High Performance Polyamide Membrane by Surface Modification Method for Desalination. *Journal of Membrane Science*, 573, 11-20, **2019**.
- Rana D., and Takeshi M., Surface Modifications for Anti-fouling Membranes. *Chemical Reviews*, 110, 2448-2471, **2010**.
- Kwon B., Sangyoun L., Jaewon C., Hyowon A., Dongjoo L., and Heung S.S., Biodegradability, DBP Formation, and Membrane Fouling Potential of Natural Organic Matter: Characterization and Controllability. *Environmental Science & Technology* 39, 732-739, **2005**.
- Alyson S.C., Elizabeth M., Wagner V., Bryan Hao Ju D.M., Freeman B.D., and Mukul M.S., PEG-coated Reverse Osmosis Membranes: Desalination Properties and Fouling Resistance. *Journal of Membrane Science* 340, 92-108, **2009**.
- Peng W., Tan K.L., Kang E.T., and Neoh K.G., Plasma-induced Immobilization of Poly (Ethylene Glycol) onto Poly (Vinylidene Fluoride) Microporous Membrane. *Journal of Membrane Science* 195, 103-114, **2002**.
- Lei Li., Zhang S., Zhang X., and Zheng G., Polyamide thin Film Composite Membranes Prepared from 3, 4', 5-biphenyl Triacyl Chloride, 3, 3', 5, 5'-biphenyl Tetraacyl Chloride and M-phenylenediamine. *Journal of Membrane Science* 289, 258-267, **2007**.
- Jennifer S.L., Pinnau I., Ciobanu I., Ishida K.P., Alvin Ng., and Reinhard M., Effects of Polyether-polyamide Block Copolymer Coating on Performance and Fouling of Reverse Osmosis Membranes. *Journal of Membrane Science*, 280, 762-770, **2006**.
- Liu Li-F., San-Chuan Y., Yong Z., and Cong-Jie G., Study on a Novel Polyamide-Urea Reverse Osmosis Composite Membrane (ICIC-MPD): I. Preparation and Characterization of ICIC-MPD Membrane. *Journal of Membrane Science* 281, 88-94, **2006**.
- Kanagaraj P., Ibrahim M.A.M., Wei H., and Changkun L., Membrane Fouling Mitigation for Enhanced Water Flux and High Separation of Humic Acid and Copper ion Using Hydrophilic Polyurethane Modified Cellulose Acetate Ultrafiltration Membranes. *Reactive and Functional Polymers*, 150, 104538, **2020**.
- Etemadi H., Yegani R., and Seyfollahi M., The Effect of Amino Functionalized and Polyethylene Glycol Grafted Nanodiamond on Anti-biofouling Properties of Cellulose Acetate

- Membrane in Membrane Bioreactor Systems. *Separation and Purification Technology* 177, 350-362, **2017**.
21. Zhang Y., Ying W., Min G., Guoyuan P., Hongwei S., Xuerong Y., and Yiqun L., Surface Modification on Thin-film Composite Reverse Osmosis Membrane by Cation Complexation for Antifouling. *Journal of Polymer Research*, 26, 1-12, **2019**.
22. Wei X., Zhi W., Jing C., Jixiao W., and Shichang W., A Novel Method of Surface Modification on Thin-film- composite Reverse Osmosis Membrane by Grafting Hydantoin Derivative. *Journal of Membrane Science*, 346, 152-162, **2010**.
23. Wilbert M.C., John P., and Andrew Z., Bench-scale Testing of Surfactant-modified Reverse Osmosis/nanofiltration Membranes. *Desalination*, 115, 15-32, **1998**.
24. Liao Y., Chun-Heng L., Miao T., Rong W., and Anthony G. Fane., Progress in Electrospun Polymeric Nanofibrous Membranes for Water Treatment: Fabrication, Modification and Applications. *Progress in Polymer Science*, 77, 69-94, **2018**.
25. Zhou Y, Sanchuan Y., Congjie G., and Xianshe F., Surface Modification of Thin Film Composite Polyamide Membranes by Electrostatic Self Deposition of Polycations for Improved Fouling Resistance. *Separation and Purification Technology*, 66, 287-294, **2009**.
26. Ba C., and James E., Preparation and Characterization of a Neutrally Charged Antifouling Nanofiltration Membrane by Coating a Layer of Sulfonated Poly (Ether Ether Ketone) on a Positively Charged Nanofiltration Membrane. *Journal of Membrane Science* 362, 192-201, **2010**.
27. Chen Y., Tingjian H., Chunhui J., Tianhaoyue Z., Zexi S., Qibin X., Mengjin J., and Pengqing L., Preparation of Antifouling Poly (Ether Ether Ketone) Hollow Fiber Membrane by Ultraviolet Grafting of Polyethylene Glycol. *Materials Today Communications*, 27, 102326, **2021**.
28. Hachisuka H., and Kenichi I., Composite Reverse Osmosis Membrane Having a Separation Layer with Polyvinyl Alcohol Coating and Method of Reverse Osmotic Treatment of Water Using the Same. U.S. Patent 6, 177,011, 23, **2001**.
29. Yu S., Zhenhua L., Zhihai C., Xuesong L., Meihong L., and Congjie G., Surface Modification of Thin-film Composite Polyamide Reverse Osmosis Membranes by Coating N-isopropylacrylamide-co-acrylic Acid Copolymers for Improved Membrane Properties. *Journal of Membrane Science*, 371, 293-306, **2011**.
30. Sagle A.C., Elizabeth M., Van W., Hao Ju., Bryan D.M., Benny D., Freeman., and Mukul M Sharma., PEG-coated Reverse Osmosis Membranes: Desalination Properties and Fouling Resistance. *Journal of Membrane Science*, 340, 92-108, **2009**.
31. Belfer S., Purinson Y., and Kedem O., Surface Modification of Commercial Polyamide Reverse Osmosis Membranes by Radical Grafting: An ATR-FTIR Study. *Acta Polymerica*, 49, 11, 574-582, **1998**.
32. Mankol V., Zhan H., Song Z., Hongyu W., Yunlong Q., Zhi W., and Jixiao W., Sulfonated Reverse Osmosis Membrane Fabricated with Comonomer Having Excellent Scaling and Fouling Resistance. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60, 3095-3104, **2021**.
33. Kang G., Haijun Y., Zhongnan L., and Yiming C., Surface Modification of a Commercial thin Film Composite Polyamide Reverse Osmosis Membrane by Carbodiimide-Induced Grafting with Poly (Ethylene Glycol) Derivatives. *Desalination*, 275, 1-3, 252-259, **2011**.
34. Zou L., Vidalis I., Steele D., Michelmore A., Low S.P., and Verberk J.Q.J.C., Surface Hydrophilic Modification of RO Membranes by Plasma Polymerization for Low Organic Fouling. *Journal of Membrane Science*, 369, 420-428, **2011**.
35. Yang R., Jingjing X., Gozde O.I., Sze Y.W., and Karen K.G., Surface-tethered Zwitterionic Ultrathin Antifouling Coatings on Reverse Osmosis Membranes by Initiated Chemical Vapor Deposition. *Chemistry of Materials*, 23, 1263-1272, **2011**.
36. Mahdavi H., and Rahimi A., Zwitterion Functionalized Graphene Oxide/polyamide Thin Film Nanocomposite Membrane: Towards Improved Anti-fouling Performance for Reverse Osmosis. *Desalination*, 433, 94-107, **2018**.
37. Kulkarni A., Debabrata M., and William N.G., Flux Enhancement by Hydrophilization of thin Film Composite Reverse Osmosis Membranes. *Journal of Membrane Science*, 114, 39-50, **1996**.
38. Lin N.H., Myung-man K., Gregory T.L., and Yoram C., Polymer Surface Nano-structuring of Reverse Osmosis Membranes for Fouling Resistance and Improved Flux Performance. *Journal of Materials Chemistry*, 20, 4642-4652, **2010**.
39. Jeong B.H., Eric M.H., Yushan Y., Arun S., Xiaofei H., Gil H., Asim K.G., and Anna J., Interfacial Polymerization of Thin Film Nanocomposites: a New Concept for Reverse Osmosis Membranes. *Journal of Membrane Science*, 294, 1-7, **2007**.
40. Kang G.d., and Yi-ming C., Development of Antifouling Reverse Osmosis Membranes for Water Treatment: a Review. *Water Research*, 46, 584-600, **2012**.