

Корисна модель належить до способів виробництва методом 3D-друку фільтраційних мембран для очищення води з композитних полімерно-керамічних матеріалів. Отримані мембрани можуть бути використані як у спеціальних системах очищення підготованої води у харчовій, фармацевтичній галузях промисловості, так для очищення води, яку в побуті використовують домогосподарства.

Фільтраційні мембрани для очищення води характеризуються наскрізними порами. За допомогою таких мембран відбувається вилучення з води домішок різної природи та різних розмірів включень до тих домішок, лінійні розміри яких є не меншими аніж умовний діаметр пор мембрани. Асортимент таких домішок у воді складають різні об'єкти від суспендованих (завислих) механічних частинок до електронейтральних макромолекул, розподілених в воді речовин. Фільтраційне очищення води здійснюють без залучення додаткових реагентів. Для ефективного протікання води через мембрану в ній має бути не менше 40 % відкритих пор.

Сучасні фільтраційні мембрани такого призначення виготовляють з полімерних матеріалів, чим значною мірою обмежують можливості їх використання для очищення теплої або гарячої води. При нагріванні до температури 50 °C і вище пластичність мембран, виготовлених з полімерних матеріалів, суттєво збільшується, що дозволяє домішкам "проскакувати" через мембранні пори. Також проблемою є наявність в таких мембранах "глухих" пор, в яких накопичуються тверді домішки і які в подальшому неможливо видалити шляхом промивки під тиском. Накопичення твердих домішок в "глухих" порах призводить до часткового або повного перекриття просвіту сусідніх пор мембрани і, через певний час, - до виходу мембрани з ладу. В той же час полімерні матеріали для виготовлення фільтраційних мембран є зручними для технологічної обробки різними методами, на верстатах, штамповкою, виплавленням та за допомогою адитивних технологій, до яких належить 3D-друк. Широкий спектр технологій дозволяє гнучко виготовляти полімерні фільтраційні мембрани в великому діапазоні геометричних розмірів з завданими розмірами пор і належним вмістом відкритих пор. При цьому зберігаються як механічні, так і транспортні властивості полімерних фільтраційних мембран [1].

Окрім полімерних, використовують керамічні фільтраційні мембрани на основі природної сировини та з додаванням штучних матеріалів [2]. Відомі сучасні керамічні мембрани при таких самих розмірах пор в них, як і у полімерних мембранах, можуть експлуатуватися в 2-5 разів довше порівняно з полімерними, мають більш високу механічну міцність, піддаються регенерації шляхом прожарювання або зворотної промивки під високим тиском, не втрачають здатності ефективно очищати воду за температури кипіння води за рахунок збереження фізичних параметрів і фізичних властивостей, після вичерпання терміну експлуатації керамічні мембрани не утворюють небезпечних полімерних відходів [2, 3].

Відомі способи виробництва керамічних мембран полягають у приготуванні шихти, яка складається з керамічної основи, речовин-пороутворювачів і в'язучих речовин. З шихти формують мембрану певної форми та розмірів, яку піддають обробці за високих та надвисоких температур. Під час обробки відбувається процес формування монолітної керамічної маси за рахунок взаємодії керамічної основи і в'язучої речовини, і, водночас, формування наскрізних пор за рахунок вигорання або випаровування речовин-пороутворювачів.

Температурний режим обумовлений температурою плавлення в'язучої речовини.

Пористість, як питома частка наскрізних пор, визначається, суттєвою мірою, хімічним складом та хімічними і фізико-хімічними властивостями речовин-пороутворювачів.

Механічна міцність керамічної мембрани залежить від співвідношення товщини до діаметра, а також хімічного складу і фізико-хімічних властивостей керамічної основи та співвідношення кількості речовини-основи до кількості в'язучої речовини. Недостатня кількість в'язучої речовини знижує механічну міцність мембрани і її здатність протистояти підвищеному тиску забрудненої води під час фільтрації, а також знижує продуктивність фільтрації. Надмірна кількість в'язучої речовини під час випалу у вигляді розплаву затікає в пори і зменшує пористість мембрани, що є небажаним.

Порівняно з виготовленням полімерних мембран, технологічні можливості виготовлення керамічних мембран є більш обмеженими, особливо, в частині використання адитивних технологій - 3D-друку. Окрім цього, неминучо залишається стадія фінішного випалу, під час якого за високих температур, власне, і формується керамічна матриця [4, 5].

Композитні мембрани на основі полімерного матеріалу з розподіленою в ньому керамічною фазою поєднують переваги як технологій виготовлення фільтраційних мембран, так і їх механічних, транспортних та експлуатаційних властивостей. Важливою особливістю є той факт, що так само, як і полімерні мембрани, композитні полімерно-керамічні мембрани без суттєвих обмежень на стадії їх виготовлення піддаються технологіям 3D-друку, в тому числі із застосуванням SLS-принтерів (3D-принтерів для селективного лазерного спікання) [6].

Керамічною основою можуть бути алюміній оксид (Al_2O_3) або цирконій(IV) оксид (ZrO_2), або титан(IV) оксид (TiO_2), або силіцій карбід (SiC). Порівняння фільтраційних властивостей керамічних мембран, виготовлених з таких керамічних основ свідчить, що найкраще співвідношення між механічною міцністю, пористістю та опором тиску води має місце у мембран на основі силіцію карбиду (SiC) [3].

Відомий спосіб отримання керамічної мембрани, при якому змішують між собою речовину-гелеутворювач (в'язучу речовину), керамічну основу - силіцію(IV) оксиду, речовини-пороутворювачі (активоване вугілля та біовідход - ретельно подрібнену яєчну шкаралупу). Мембрану формують методом гелевого лиття.

Проте формування заготовки методом гелевого лиття накладає суттєві обмеження на форму і розміри заготовок і здебільшого не дає можливість формувати мембрани великого діаметра. Окрім цього, гелеві матеріали потребують додаткових витрат енергії на їх випалювання [7].

Відомий спосіб за яким змішують між собою порошкоподібні речовини - керамічну основу у вигляді утворювачів кераміки - SiC (силіцію карбїду та алюмінію оксиду або глини, яка є природним носієм алюмінію оксиду), речовину-пороутворювач (графїт та поліметилметакрилат) та в'язучі речовини (полівініловий спирт, скляна фріта). Після ретельного перемішування суміш спресовують для створення формованої заготовки під тиском 2,3 МПа. Заготовку нагрівають у три стадії, спочатку до 850 °C, потім до 1300 °C, надалі до 1700 °C, після чого отримують мембрану, яку програмовано охолоджують.

Складність виготовлення мембран у такий спосіб полягає не тільки в тому, що суміш нагрівають до 1700 °C, що є причиною великих енергозатрат, а й у необхідності контролю за температурою і часовими інтервалами впливу на суміш під час тристадійного нагрівання та програмованого охолодження.

Реалізація такого способу потребує використання відповідного, часто достатньо вартісного, обладнання. Основною причиною складності способу є використання пороутворювачів, які випаровуються при високих температурах [8].

В інших відомих способах використання 3D-принтерів з метою отримання композитних виробів розглядають використання, власне, полімерно-керамічних композитних сумішей, як витратних матеріалів для SLS-друку [9, 10].

Способи виготовлення композиційних полімерно-керамічних фільтраційних мембран з використанням технології 3D-друку із застосуванням SLS-принтерів, як такі, не описані.

Найближчим аналогом є спосіб отримання композитних полімерно-керамічних мембран за мінеральним складом є спосіб виготовлення керамічних мембран для фільтраційного очищення води, описаний в патенті на корисну модель [11]. Керамічну мембрану виготовляли з матеріалу-основи - силіцію карбїду (SiC) та алюмінію оксиду. Додатково для контрольованого пороутворення до складу вихідної суміші вводили речовини-пороутворювачі - карбонатні солі натрію, кальцію, амонію (NH_4HCO_3), або (CaCO_3), або (NaHCO_3), та в'язучу речовину - буру ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), яка надавала мембрані механічну міцність після випалу.

На стадії формування заготовок мембран до мінеральної суміші вводили розчин крохмалю. Розчин крохмалю тимчасово виконував функції в'язучої речовини, яка сприяла утриманню форми заготовки. В процесі випалу крохмаль повністю вигорав і додатково сприяв пороутворенню в мембрані.

Виготовлення керамічних мембран завжди є двостадійним технологічним процесом. На першій стадії ретельно змішують між собою всі мінеральні компоненти і додають розчин крохмалю, в результаті чого отримують однорідну механічну суміш. Після змішування методом пресування за допомогою пристрою формування мембран створюють мембрану певної форми і геометричних розмірів. Форма залежить від геометричних параметрів матриць, в яких пресують готову суміш для створення мембрани. Сформовану мембрану висушують за температури 95 ± 2 °C протягом 30-60 хвилин для видалення вологи зі швидкістю 1 градус за хвилину. На наступній технологічній стадії висушену мембрану після охолодження піддають високотемпературному випалу за складним температурним режимом нагрівання. Спочатку до температури 350 ± 5 °C нагрівання здійснювали зі швидкістю 3 градуси за хвилину, від температури 350 ± 5 °C до температури 950 ± 10 °C нагрівання здійснювали зі швидкістю 2 градуси за хвилину. Остаточне спікання відбувалося шляхом витримання суміші за температури 950 ± 10 °C протягом 60-65 хвилин. Остаточне охолодження отриманої мембрани відбувалося природним шляхом.

Недостатня досконалість такого способу отримання фільтраційних мембран полягає в тому, що форма та геометричні розміри мембрани залежать від форми та геометричних розмірів матриці, в якій формують заготовку мембрани. Для гнучкого переходу до іншої форми та/або інших геометричних розмірів треба попередньо виготовити відповідну матрицю для пресування або постійно мати набір таких матриць. Формування мембран методом пресування не дає можливості з великою точністю допусків і посадок виготовляти фільтраційні мембрани. Оскільки фільтраційні мембрани завжди експлуатують під від'ємним або під надлишковим тиском, точність посадки мембрани в самому фільтрувальному пристрої впливає на належну герметичність і впевнену підтримку різниці тисків в процесі фільтрації. Складний і багатостадійний температурний режим спочатку сушіння, а потім випалу викликає потребу в двох нагрівальних апаратах - сушарки та печі для випалу. В обох апаратах застосовують спеціальний температурний режим нагрівання. Охолодження готової мембрани після випалу природним шляхом є достатньо тривалим процесом і займає не менше 12 годин. Такий режим

на фінішній стадії знижує продуктивність технологічного процесу виготовлення мембран, особливо при їх масовому виробництві.

В основу корисної моделі поставлено задачу вдосконалити спосіб отримання композитних мембран, зробити його більш гнучким щодо форми, розмірів та складу готових мембран і спростити технологічний процес їх виготовлення шляхом застосування 3D-друку на SLS-принтерах та зміни складу композитного матеріалу, яка забезпечить отримання мембран заданої форми і фізико-механічних властивостей.

Поставлену задачу вирішують створенням способу отримання композитних мембран для фільтраційного очищення води або інших розчинених у воді продуктів, в якому готують однорідну механічну суміш, завантажують її у пристрій формування мембран і формують мембрану, згідно з корисною моделлю, що в однорідну механічну суміш вводять мінеральні компоненти, об'ємна частка яких складає 50 % та рештою є полімер, пристроєм для формування мембран є SLS-принтер для 3D-друку, який пошарово формує мембрану на підставі попередньо розробленої комп'ютерної тривимірної моделі із однорідної механічної суміші і одночасно спікає шари між собою шляхом впливу лазерного випромінювання, і який зупиняє свою роботу по завершенню програми.

Першою додатковою відмінністю є те, що полімерним матеріалом, який використовують для 3D-друку на SLS-принтерах є поліамід-12, який ще носить назву "нейлон-12", а мінеральним компонентом, який забезпечує механічні властивості мембрани і її пористість, є суміш природного розмеленого мінералу бентоніту і природного розмеленого мінералу каоліну.

Полімерний матеріал є стандартним витратним матеріалом для 3D-друку на SLS-принтерах. Він забезпечує виготовлення мембрани методом 3D-друку заданої форми і розмірів, а також приймає участь у формуванні пор мембрани на фінішній стадії лазерного опромінювання.

Другою додатковою відмінністю є те, що температура, за якої відбувається достатня пластифікація полімерного порошку і він частково плавиться, становить 175-179 °С.

Після змішування полімерного матеріалу і мінерального компонента отримують композитну полімерно-керамічну суміш, яку використовують для виготовлення мембран і яка може містити такі об'ємні частки компонентів:

склад 1: 50 % поліамід-12, 45 % бентоніт, 5 % каолін та

склад 2: 50 % поліамід-12, 40 % бентоніт, 10 % каолін.

Товщина шару складає або 0,075мм, або 0,1 мм.

Спосіб виконують наступним чином.

Для виготовлення композитної полімерно-керамічної фільтраційної мембрани спочатку зважують всі компоненти, з яких виготовляють мембрану. Зважений порошок полімеру ретельно змішують з розмеленим бентонітом та каоліном до утворення повністю однорідної механічної суміші, в якій порошкоподібні частинки полімеру рівномірно розподілені між порошкоподібними частинками бентоніту та каоліну. Для змішування полімеру з бентонітом та каоліном використовують кульковий млин, планетарний млин або інший пристрій зі стираючим навантаженням, який забезпечує ретельність змішування належним чином.

Для отримання композитної полімерно-керамічної фільтраційної мембрани за допомогою комп'ютера створюють її тривимірну модель з урахуванням форми, геометричних розмірів і допустимих відхилень від геометричних розмірів. Розроблену тривимірну модель композитної полімерно-керамічної фільтраційної мембрани передають на 3D-друк до SLS-принтеру. В відсік з витратними матеріалами SLS-принтера завантажують підготовлену однорідну механічну порошкоподібну суміш полімеру, бентоніту та каоліну.

Відповідно до комп'ютерної програми, проводять пошаровий 3D-друк композитної полімерно-керамічної фільтраційної мембрани. Робочі органи SLS-принтера наносять тонкий шар суміші з однорідної механічної порошкоподібної суміші на робочу платформу. Товщина кожного шару під час одного повного друку композитної полімерно-керамічної мембрани складає або 0,075 мм або 0,1 мм. Після нанесення шару відбувається спікання частинок порошку між собою за допомогою лазерного опромінювання. Температура спікання складає $178 \pm 0,1$ °С. Частинки бентоніту та каоліну мають неупорядковані форми. За температур 177-179 °С відбувається достатня пластифікація полімерного порошку і він частково плавиться. Внаслідок часткового плавлення частинки каоліну та бентоніту в достатній мірі з'єднуються між собою та пластифікованим полімером таким чином, що між мінеральними частинками утворюються пори, в тому числі і належна частка наскрізних пор. Таким чином, в кожному шарі протягом процесу 3D-друку композиційної полімерно-керамічної мембрани з використанням SLS-принтера виникає одночасно і матриця полімерно-керамічної мембрани і пориста структура цієї мембрани. За температур спікання методом лазерного опромінювання нижчих за 175-177 °С пластифікація полімеру відбувається в недостатній мірі для зчеплення між собою та з полімером частинок бентоніту та каоліну, в результаті механічні властивості композиційної полімерно-керамічної мембрани погіршуються. За температур, вищих за 179 °С полімерний порошок стає внаслідок плавлення настільки рухливим, що самоплинно затікає суцільно між усіма частинками бентоніту та каоліну і пориста структура мембрани зникає або пори перестають бути наскрізними.

Після завершення друку поточного шару процедуру повторюють і до попереднього шару додають наступний до повного створення композиційної полімерно-керамічної мембрани відповідно до розробленої тривимірної моделі. Готову композиційну полімерно-керамічну мембрану знімають з платформи принтера.

Результати досліджень механічних та транспортних властивостей композитних полімерно-керамічних мембран, виготовлених методом 3D-друку з використанням - SLS-принтера, наведені в таблиці 1, де представлені механічні властивості мембран, та таблиці 2, де представлені транспортні властивості мембран.

Досліджувані мембрани були виготовлені з використанням бентоніту марки П4Т2К та каоліну з Глуховецького родовища.

З таблиць видно, що отримані зразки композиційних мембран можуть витримувати надлишковий тиск до 220 атмосфер і мають достатню пропускну здатність під час фільтрації води (див. табл. 2). Для спечених керамічних мембран цей тиск складає не менше 400 атм, для полімерних матеріалів це значення сягає 170 атм [6, 11]. З наведених у таблицях даних видно, що виготовлені композитні мембрани мають достатню механічну міцність для фільтрації навіть гарячої води у визначеному діапазоні тиску.

Таблиця 1

Зразок	Довжина, мм	Товщина, мм	Ширина, мм	Сила згину, за якої зразок ламається при дії згинального навантаження, Н	Границя міцності при згині, МПа
1	50	2,5	15,5	28,5	22,06
2	50	2,6	15,5	29	20,76

Таблиця 2

Пропускання води	Продуктивність, мл/хв при надлишковому тиску	
Склад	2 атм	5,5 атм
1	0,32	5,99
2	1,59	3,87
Середнє значення	0,955	4,93

Джерела інформації:

1. Thiam, B. G., El Magri, A., Vanaei, H. R., & Vaudreuil, S. (2022). 3D Printed and Conventional Membranes-A Review. *Polymers*, 14(5), 1023. <https://doi.org/10.3390/polym14051023>
2. Мембранні технології: Керамічні мембрани на основі мінеральної сировини: монографія / Т.А. Донцова, А.В. Кузьмінчук, О.І. Янушевська та ін. - К.: КПІ ім. Ігоря Сікорського, Вид-во "Політехніка", 2023. - 181 с.
3. Bas Hofs, Julien Ogier, Dirk Vries, Erwin F. Beerendonk, Emile R. Cornelissen, Comparison of ceramic and polymeric membrane permeability and fouling using surface water, *Separation and Purification Technology*, Volume 79, Issue 3, 2011, Pages 365-374, ISSN 1383-5866, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.03.025>.
4. Diachenko, A., Hutsul, K., & Dontsova, T. (2024). Prospects for using 3D printing to form ceramic membranes: A brief review. *Water and Water Purification Technologies. Scientific and Technical News*, 38(1), 14-26. <https://doi.org/10.20535/2218-930012024315361>
5. Kurylenko, V.S., Tereshkov, M.V., Fedenko, Y.M., Lapinskiy, A.V., Yanushevskaya, O.I., & Dontsova, T.A. (2025). Prospects of using DLP 3D printing technology to produce membrane ceramic modules. *Journal of Chemistry and Technologies*, 33(2). <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v33i2.317663>
6. Chen Z., Li Z., Li J., Liu C., Lao C., Fu Y., Liu C., Li Y., Wang P., He Y. 3D printing of ceramics: A review // *Journal of the European Ceramic Society*, 2019. - Vol. 39, No. 4. - P. 661-687. DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.013.
7. Panchal, M., Raghavendra, G., Omprakash, M. et al. Fabrication and Characterization of Silica Based Ceramic Composite for Filtration Applications. *Silicon*, 2021. - 13. - 1951-1960. <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00595-y>

8. Das, D., Baitalik, S., Haldar, B. et al. Preparation and characterization of macroporous SiC ceramic membrane for treatment of waste water. *J Porous Mater*, 2018. - 25. - 1183-1193. <https://doi.org/10.1007/s10934-017-0528-5>
9. Cingöz, U. C., Özbay, B., & Kısasöz, A. (2024). Characterization of PA 12 Matrix Composites Produced by Selective Laser Sintering Method. *ITU Journal of Metallurgy and Materials Engineering*, 1(1), 7-11. <https://dergipark.org.tr/en/download/article-file/3798196>
10. Huang, M., Zhang, D. Q., Liu, Z. H., Yang, J., Duan, F., Chua, C. K., Lim, S. C., & Yip, M. S. (2014). Comparison study of fabrication of ceramic rotor using various manufacturing methods. *Ceramics International*, 40(8 Part A), 12493-12502. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.04.104>
11. Мовчан, І.М. Спосіб отримання керамічних мембран для фільтраційного очищення води: пат. 155806 Україна, МПК (2023.01) B01D 67/00 (2006.01), B01D 69/10 (2006.01), C02F 1/44 (2006.01) / І.М. Мовчан, А.В. Лапінський, Т.А. Донцова (Україна). - № u202302302; заявл. 24.02.2023; опубл. 26.07.2023, Бюл. № 30. - 2 с.