

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0099843

(43) 공개일자 2023년07월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 20/32 (2006.01) *B01D 53/02* (2006.01)*B01J 20/20* (2018.01) *B01J 20/30* (2006.01)*B01J 20/34* (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 20/3236 (2013.01)*B01D 53/02* (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0189228

(22) 출원일자 2021년12월28일

심사청구일자 2021년12월28일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)

(72) 발명자

박수진

서울특별시 강남구 역삼로 315-1 (역삼동, 개나리SK뷰) 501-2101

이종훈

인천광역시 연수구 독배로 58 (옥련동, 현대2차아파트) 207동 907호

김충희

인천광역시 미추홀구 재념이길61번길 17 현대주택 101호

(74) 대리인

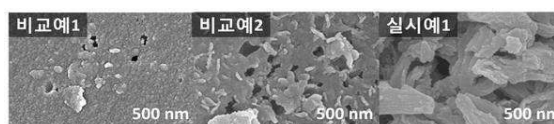
이은철, 이수찬

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **증기활성화 및 금속첨착을 이용한 포름알데히드 흡착용 활성탄소 복합체의 제조방법****(57) 요약**

본 발명은 증기활성화 및 금속첨착을 이용한 포름알데히드 흡착용 활성탄소 복합체의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 증기활성화법을 통한 활성탄소 제조후 니켈, 구리, 코발트 등을 포함하는 금속입자를 첨착하여 포름알데히드 흡착량이 극대화된 활성탄소 복합체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 실내대기 유해인자 중 대표적 휘발성 유기화합물 (VOCs)인 포름알데히드의 흡착제거를 위한 활성탄소 복합체를 제공함에 따라, 실내 공기정화 및 유해오염물 제거를 위한 활성탄 필터소재 뿐 아니라, 흡착탑 충전제, 첨단 반도체공정 공조시스템 등의 소재로 이용가능한 고부가가치를 창출할 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1

(52) CPC특허분류

B01J 20/20 (2018.01)

B01J 20/3021 (2013.01)

B01J 20/3071 (2013.01)

B01J 20/3078 (2013.01)

B01J 20/3204 (2013.01)

B01J 20/3466 (2013.01)

B01D 2257/708 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- 1) 탄화물을 분쇄과정을 통해 균질화 하는 단계;
- 2) 상기 1)단계에서 얻어진 탄화물을 증기활성화 하는 단계;
- 3) 상기 2)단계에서 얻어진 활성탄소를 금속전구체와 혼합하는 단계;
- 4) 상기 3)단계에서 얻어진 혼합물을 열처리 및 열환원하는 단계; 및
- 5) 상기 4)단계에서 합성된 물질을 세척 및 건조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 증기활성화 및 금속첨착을 이용한 포름알데히드 흡착용 활성탄소 복합체의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 1)단계에서 균질화 단계는, 바이오매스 또는 고분자를 전구체로 하는 탄화물을 디스크밀(disc mill) 또는 볼밀(ball mill)법을 사용하여 1초 내지 1시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 증기활성화 및 금속첨착을 이용한 포름알데히드 흡착용 활성탄소 복합체의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 2)단계의 증기활성화 단계는, 증류수를 0.1 ml/min 내지 10 ml/min의 속도로 주입하고, 200℃ 내지 1000℃에서 30분 내지 5시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 증기활성화 및 금속첨착을 이용한 포름알데히드 흡착용 활성탄소 복합체의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 3)단계의 혼합단계는, 금속 전구체로써 질산니켈($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$), 질산구리($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), 질산코발트($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$), 질산아연($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$), 탄산니켈(NiCO_3), 탄산구리(CuCO_3), 탄산코발트(CoCO_3), 염화니켈(NiCl_2), 염화구리(CuCl_2) 및 염화코발트(CoCl_2)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 사용하는 것을 특징으로 하는 증기활성화 및 금속첨착을 이용한 포름알데히드 흡착용 활성탄소 복합체의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 3)단계의 혼합단계는, 2)단계에서 얻어진 활성탄소와 금속 전구체를 1:1 내지 1:10 무게비로 사용하여 증류수, 에탄올 및 아세톤 중 어느 하나의 용매에 혼합하는 것을 특징으로 하는 증기활성화 및 금속첨착을 이용한 포름알데히드 흡착용 활성탄소 복합체의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 4)단계의 열처리는, 질소, 헬륨 및 아르곤을 포함하는 불활성 기체 조건에서 20℃ 내지 1000℃에서 10분 내지 5시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 증기활성화 및 금속첨착을 이용한 포름알데히드 흡착용 활성탄소 복합체의 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 4)단계의 열환원 단계는, 수소를 포함하는 혼합 환원기체 조건에서 100 내지 1000 ℃에서 10분 내지 5시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 증기활성화 및 금속첨착을 이용한 포름알데히드 흡착용 활성탄소 복합체의 제조방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 5)단계의 세척은 1시간 내지 48시간 동안 수행하는 것이고, 건조는 6시간 내지 48시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 증기활성화 및 금속첨착을 이용한 포름알데히드 흡착용 활성탄소 복합체의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 대기환경 소재분야에서 응용가능한 증기활성화 및 금속첨착을 이용한 포름알데히드 흡착용 활성탄소 복합체의 제조방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 증기활성화 법을 통해 활성탄소를 제조한 후 금속입자를 첨착하여 고비표면적 및 포름알데히드 흡착능이 극대화된 활성탄소 복합체를 제조하는 과정에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 현대인들의 실내에서 생활하는 시간은 전체의 80% 정도로, 실내공기질 관리의 중요성에 비해, 건축기술의 발달과 에너지절약에 따른 환기횟수의 감소로 인해 실내공기환경은 점차 악화되어왔다. 미국 환경보호국(EPA)의 조사에 따르면 실내공기의 오염도가 실외대기오염 물질보다 5배 이상 높다고 밝힌바 있다. 특히, 포름알데히드를 포함하는 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs)이 가장 큰 영향을 주는 것으로 알려져 있으며, 최근 실내공기의 오염물질에 대한 사회적 경각심 증대와 더불어 실내공기질에 대한 관리가 강화되고 실내 공기청정에 대한 사회적 수요가 크게 증가하고 있는 추세이다. 실내유해인자 제거의 대표적 기술로는 공기청정기, 환기시스템을 이용한 방법이 있으며, 최근까지 연구되어온 공기청정기 실내유해인자의 제거방법 중 흡착분리가 뛰어난 방법은 활성탄을 이용한 방법이 있다. 그러나, 상용화되고 있는 활성탄소의 경우 낮은 비표면적 및 낮은 유해인자 선택성으로 저조한 흡착능을 나타내어 그 한계가 있다. 따라서 실내유해인자의 저조한 제거성을 극복하기 위하여 종래의 방법을 뛰어넘는 새로운 활성탄소 제조법 개발이 촉구되고 있다.

[0003] 이에 본 발명자는 종래의 포름알데히드 제거소재인 활성탄소재의 한계를 극복할 수 있는 증기활성화 및 금속첨착법을 통해 흡착능이 극대화된 활성탄소 복합체의 제조방법을 제공한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명의 목적은 기존의 실내유해인자 포집용 활성탄소가 가지는 낮은 비표면적 및 유해인자 선택성에 따른 저조한 흡착능을 극복하기 위해, 증기활성화 및 금속첨착법을 통해 흡착능이 극대화된 활성탄소 복합체의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0005] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 증기활성화 및 금속첨착을 이용한 포름알데히드 흡착용 활성탄소 복합체의 제조방법으로, 1) 탄화물을 분쇄과정을 통해 균질화 하는 단계; 2) 상기 1)단계에서 얻어진 탄화물을 증기활성화 하는 단계; 3) 상기 2)단계에서 얻어진 활성탄소를 금속전구체와 혼합하는 단계; 4) 상기 3)단계에서 얻어진 혼합물을 열처리 및 열환원하는 단계; 및 5) 상기 4)단계에서 합성된 물질을 세척 및 건조하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0006] 바람직하게, 상기 1)단계에서 균질화 단계는, 바이오매스 또는 고분자를 전구체로 하는 탄화물을 디스크밀(disc mill) 또는 볼밀(ball mill)법을 사용하여 1초 내지 1시간 동안 수행하는 것일 수 있다.

[0007] 바람직하게, 상기 2)단계의 증기활성화 단계는, 증류수를 0.1 ml/min 내지 10 ml/min의 속도로 주입하고, 200℃ 내지 1000℃에서 30분 내지 5시간 동안 수행하는 것일 수 있다.

[0008] 바람직하게, 상기 3)단계의 혼합단계는, 금속 전구체로써 질산니켈($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$), 질산구리($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), 질산코발트($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$), 질산아연($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$), 탄산니켈(NiCO_3), 탄산구리(CuCO_3), 탄산코발트(CoCO_3), 염화니켈(NiCl_2), 염화구리(CuCl_2) 및 염화코발트(CoCl_2)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 사용하는 것일 수 있다.

[0009] 바람직하게, 상기 3)단계의 혼합단계는, 2)단계에서 얻어진 활성탄소와 금속 전구체를 1:1 내지 1:10 무게비로 사용하여 증류수, 에탄올 및 아세톤 중 어느 하나의 용매에 혼합하는 것일 수 있다.

[0010] 바람직하게, 상기 4)단계의 열처리, 질소, 헬륨 및 아르곤을 포함하는 불활성 기체 조건에서 20℃ 내지 1000℃에서 10분 내지 5시간 동안 수행하는 것일 수 있다.

[0011] 바람직하게, 상기 4)단계의 열환원 단계는, 수소를 포함하는 혼합 환원기체 조건에서 100℃ 내지 1000℃에서 10분 내지 5시간 동안 수행하는 것일 수 있다.

[0012] 바람직하게, 상기 5)단계의 세척은 1시간 내지 48시간 동안 수행하는 것이고, 건조는 6시간 내지 48시간 동안 수행하는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0013] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 증기활성화 및 금속침착법을 통해 흡착능력이 극대화된 활성탄소 복합체를 제조할 수 있으며, 실내 공기정화 및 유해오염물 제거를 위한 활성탄 필터소재 뿐 아니라, 흡착탑 충전제, 침단 반도체공정 공조시스템 등의 소재로 이용가능한 고부가가치를 창출할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 본 발명에 따른 포름알데히드 흡착용 활성탄소 복합체의 SEM 사진이다.

도 2는 본 발명에 따른 포름알데히드 흡착용 활성탄소 복합체의 질소 흡착 등온선이다.

도 3는 본 발명에 따른 포름알데히드 흡착용 활성탄소 복합체의 포름알데히드 흡착 등온선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0017] 실시예 1.

[0018] 탄화물을 디스크밀을 이용하여 10초간 분쇄한 뒤, 균질화된 탄화물을 튜브형 퍼니스에 넣고, 질소(N_2)분위기 하에서 900℃까지 승온시킨 뒤 질소(N_2) 기체의 공급을 중단하고, 증류수를 0.4 ml/min의 속도로 주입하여 30분간 유지하고 활성화 후 실온까지 냉각시켰다. 제조된 활성탄소 2g과 금속전구체 질산염(NiNO_3) 10g을 혼합한 뒤 튜브형 퍼니스에 넣고 질소(N_2)분위기 하에서 250℃까지 승온시켜 6시간 유지하여 열처리 한 후 질소(N_2) 기체의 공급을 중단하고, 기체를 수소/아르곤(H_2/Ar) 혼합환원기체 분위기 하에서 500℃까지 승온시켜 6시간 유지하여 열환원 한 후, 실온까지 냉각시켰다. 이후 환원된 금속/활성탄소 복합체를 증류수를 이용하여 8시간 동안 세척하고 80℃에서 24시간 동안 건조하였다.

[0020] 실시예 2.

[0021] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 균질화단계에서 디스크밀 시간을 1초로 하여 분쇄시켰다.

[0023] 실시예 3.

- [0024] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 균질화단계에서 디스크밀 시간을 60초로 하여 분쇄시켰다.
- [0026] **실시예 4.**
- [0027] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 활성화 단계에서 활성화 온도를 200℃로 하여 활성화시켰다.
- [0029] **실시예 5.**
- [0030] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 활성화 단계에서 활성화 온도를 1000℃로 하여 활성화시켰다.
- [0032] **실시예 6.**
- [0033] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 활성화 단계에서 증기도입량을 0.1 ml/min으로 하여 활성화시켰다.
- [0035] **실시예 7.**
- [0036] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 활성화 단계에서 증기도입량을 10 ml/min으로 하여 활성화시켰다.
- [0038] **실시예 8.**
- [0039] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 활성화 단계에서 활성화 시간을 10분으로 하여 활성화시켰다.
- [0041] **실시예 9.**
- [0042] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 활성화 단계에서 활성화 시간을 300분으로 하여 활성화시켰다.
- [0044] **실시예 10.**
- [0045] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 혼합단계에서 금속전구체를 2g으로 하여 혼합하였다.
- [0047] **실시예 11.**
- [0048] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 혼합단계에서 금속전구체를 20g으로 하여 혼합하였다.
- [0050] **실시예 12.**
- [0051] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 열처리단계에서 온도를 200℃로 하여 열처리시켰다.
- [0053] **실시예 13.**
- [0054] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 열처리단계에서 온도를 1000℃로 하여 열처리시켰다.
- [0056] **실시예 14.**
- [0057] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 열처리단계에서 열처리시간을 30분으로 하여 열처리시켰다.
- [0059] **실시예 15.**

[0060] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 열처리단계에서 열처리시간을 48시간으로 하여 열처리시켰다.

[0062] 실시예 16.

[0063] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 열환원단계에서 온도를 100℃로 하여 열처리시켰다.

[0065] 실시예 17.

[0066] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 열환원단계에서 온도를 1000℃로 하여 열처리시켰다.

[0068] 실시예 18.

[0069] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 열환원단계에서 시간을 30분으로 하여 열처리시켰다.

[0071] 실시예 19.

[0072] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 열환원단계에서 시간을 12시간으로 하여 열처리시켰다.

[0074] 실시예 20.

[0075] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 세척단계에서 세척시간을 1시간으로 하여 세척시켰다.

[0077] 실시예 21.

[0078] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 세척 단계에서 세척 시간을 48시간으로 하여 세척시켰다.

[0080] 실시예 22.

[0081] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 건조 단계에서 건조 시간을 6시간으로 하여 건조시켰다.

[0083] 실시예 23.

[0084] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 건조 단계에서 건조 시간을 48시간으로 하여 건조시켰다.

[0086] 비교예 1.

[0087] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 증기활성화 및 금속침착 단계를 수행하지 않았다.

[0089] 비교예 2.

[0090] 상기 실시예 1과 동일하게 과정을 실시하되, 금속침착 단계를 수행하지 않았다.

[0092] **측정예 1. 본 발명에서 제조한 증기활성화 및 금속침착을 이용한 포름알데히드 흡착용 활성탄소 복합체의 형태 및 표면구조 관찰**

[0093] Scanning Electron Microscopy (SU8010, Hitach Co., LTD)를 통해 본 발명에서 제조한 활성탄소 복합체 표면의 구조와 형태를 관찰하였다.

- [0095] **측정예 2. 본 발명에서 제조한 증기활성화 및 금속침착을 이용한 포름알데히드 흡착용 활성탄소 복합체의 기공 구조 특성**
- [0096] 본 발명에 따른 활성탄소 복합체의 기공구조 특성을 77 K 액체질소분위기 하에서 질소 기체를 흡착질로 하여 흡착량을 측정함으로써 관찰하였다. 질소등온흡착실험 후에는, P/P_0 (P : 부분압력 ; P_0 : 포화증기압)이 약 0.05에서 0.25 사이일 때의 흡착량에 대해서, BET 식을 이용하여 BET 비표면적을 구하였다. 또한, 전체 기공부피는 P/P_0 가 0.99일 때 흡착된 양을 기초로 하여 구하였다.
- [0098] **측정예 3. 본 발명에서 제조한 증기활성화 및 금속침착을 이용한 포름알데히드 흡착용 활성탄소 복합체의 포름알데히드 흡착능력**
- [0099] 본 발명에 따른 활성탄소 복합체의 포름알데히드 흡착능력을 측정하기 위하여, 각 활성탄소 샘플을 온도 200℃에서 잔류 압력을 10^{-3} torr 이하로 유지한 상태로 12 시간 동안 탈기시켰다. 이후 BEL-MAX (BEL Japan)를 이용하여 온도 298 K에서 포름알데히드 흡착량을 측정하였다. 측정은 5회 실시하여 평균데이터를 수집하였고, 1회 평균 시료량은 0.5g으로 정하여 실시하였다.
- [0101] 표 1은 증기활성화 및 금속침착을 이용한 포름알데히드 흡착용 활성탄소 복합체의 제조방법의 조건을 나타낸 것이고, 표 2는 제조된 활성탄소 복합체의 비표면적, 미세기공부피 및 포름알데히드 흡착량을 나타낸 것이다.

표 1

샘플명	분쇄시간 (sec)	활성화 온도(℃)	중기 도입량 (ml/min)	활성화 시간 (min)	활성탄소 (g)	금속 전구체(g)	열처리온 도(℃)	열처리시 간(시간)	환원온도 (℃)	환원시간 (시간)	세척시간 (시간)	건조 온도(℃)	건조시간 (시간)
실시예 1	10	900	0.4	30	2	10	250	6	500	6	8	80	24
실시예 2	1	900	0.4	30	2	10	250	6	500	6	8	80	24
실시예 3	60	900	0.4	30	2	10	250	6	500	6	8	80	24
실시예 4	10	200	0.4	30	2	10	250	6	500	6	8	80	24
실시예 5	10	1000	0.4	30	2	10	250	6	500	6	8	80	24
실시예 6	10	900	0.1	30	2	10	250	6	500	6	8	80	24
실시예 7	10	900	10	30	2	10	250	6	500	6	8	80	24
실시예 8	10	900	0.4	10	2	10	250	6	500	6	8	80	24
실시예 9	10	900	0.4	300	2	10	250	6	500	6	8	80	24
실시예 10	10	900	0.4	30	2	2	250	6	500	6	8	80	24
실시예 11	10	900	0.4	30	2	20	250	6	500	6	8	80	24
실시예 12	10	900	0.4	30	2	10	20	6	500	6	8	80	24
실시예 13	10	900	0.4	30	2	10	1000	6	500	6	8	80	24
실시예 14	10	900	0.4	30	2	10	250	0.5	500	6	8	80	24
실시예 15	10	900	0.4	30	2	10	250	48	500	6	8	80	24
실시예 16	10	900	0.4	30	2	10	250	6	100	6	8	80	24
실시예 17	10	900	0.4	30	2	10	250	6	1000	6	8	80	24
실시예 18	10	900	0.4	30	2	10	250	6	500	0.5	8	80	24
실시예 19	10	900	0.4	30	2	10	250	6	500	12	8	80	24
실시예 20	10	900	0.4	30	2	10	250	6	500	6	1	80	24
실시예 21	10	900	0.4	30	2	10	250	6	500	6	48	80	24
실시예 22	10	900	0.4	30	2	10	250	6	500	6	8	80	6
실시예 23	10	900	0.4	30	2	10	250	6	500	6	8	80	48
비교예 1	10	-	-	-	2	-	-	-	-	-	8	80	24
비교예 2	10	900	0.4	30	2	-	-	-	-	-	8	80	24

[0102]

표 2

	비표면적 (m ² /g)	미세기공부피 (cm ³ /g)	포름알데히드 흡착량 (mg/g)
실시예 1	584	0.169	53.0
실시예 2	520	0.157	52.7
실시예 3	581	0.160	52.5
실시예 4	248	0.092	23.1
실시예 5	498	0.156	28.5
실시예 6	301	0.104	24.9
실시예 7	409	0.144	25.3
실시예 8	353	0.118	25.7
실시예 9	361	0.119	25.9
실시예 10	827	0.202	13.6
실시예 11	109	0.038	51.9
실시예 12	591	0.168	29.2
실시예 13	587	0.167	31.7
실시예 14	586	0.167	28.7
실시예 15	553	0.158	33.4
실시예 16	583	0.166	16.9
실시예 17	591	0.168	51.0
실시예 18	590	0.168	41.8
실시예 19	590	0.168	50.2
실시예 20	583	0.168	52.5
실시예 21	585	0.166	52.8
실시예 22	578	0.166	51.4
실시예 23	576	0.165	52.9
비교예 1	17	0.001	8.5
비교예 2	2429	0.539	34.0

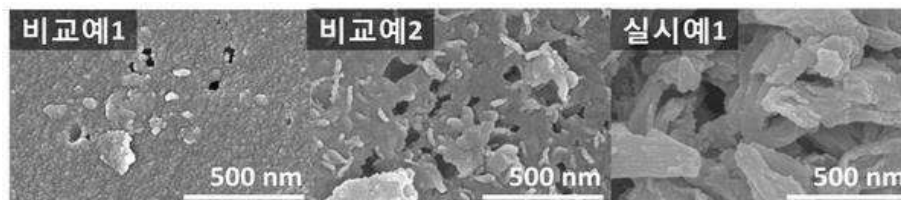
[0103]

[0105]

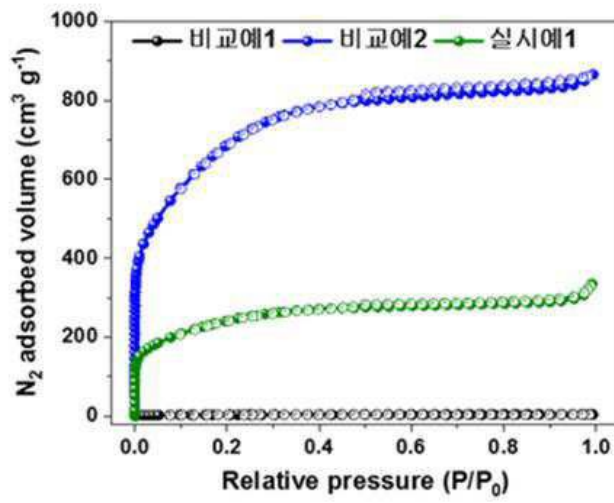
이상, 본 발명내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 정의된다고 할 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

