



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112225361 B

(45) 授权公告日 2022.07.19

(21) 申请号 202011018340.9 *C02F 9/08* (2006.01)
(22) 申请日 2020.09.24 *C02F 1/28* (2006.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号 *C02F 101/20* (2006.01)
申请公布号 CN 112225361 A *C02F 101/34* (2006.01)
C02F 103/04 (2006.01)
(43) 申请公布日 2021.01.15 审查员 李嘉琪
(73) 专利权人 北京金崇光药业有限公司
地址 101300 北京市顺义区大孙各庄镇府
前街14号
(72) 发明人 辜兆丰
(74) 专利代理机构 北京维正专利代理有限公司
11508
专利代理师 侯巍巍
(51) Int.Cl.
B01J 20/26 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

一种用于清洗三七粉的纯化水及其生产工艺

(57) 摘要

本申请涉及纯化水领域,具体公开了一种用于清洗三七粉的纯化水及其生产工艺。一种用于清洗三七粉的纯化水的生产工艺,包括以下步骤:S1.在惰性气体保护下,将活性炭、3-氨基苯甲酸甲酯、水和盐酸搅拌混合得到反应液,往反应液中逐滴加入过氧化物氧化剂溶液,然后加热并搅拌反应,反应结束后过滤,烘干,得到改性活性炭;S2.将自来水通过改性活性炭过滤和紫外杀菌,得到预处理水;S3.将预处理水通过一级反渗透膜,脱气,得到净化水;S4.将净化水通过二级反渗透膜,得到纯化水;本申请具有提高在预处理步骤中除去重金属的效果的优点。

1. 一种用于清洗三七粉的纯化水的生产工艺,其特征在于,包括以下步骤:

S1. 在惰性气体保护下,将活性炭、3-氨基苯甲酸甲酯、水和盐酸搅拌混合得到反应液,往反应液中逐滴加入过氧化物氧化剂溶液,然后加热并搅拌反应,反应结束后过滤,烘干,得到改性活性炭;

S2. 将自来水通过所述改性活性炭过滤和紫外杀菌,得到预处理水;

S3. 将所述预处理水通过一级反渗透膜,脱气,得到净化水;

S4. 将所述净化水通过二级反渗透膜,得到纯化水;

在S1步骤中,所述活性炭、3-氨基苯甲酸甲酯、水、盐酸以及过氧化物氧化剂溶液的重量比为 10:(0.8~1.6):(20~35):(1.2~2):(10~12),所述盐酸为4mol/L的盐酸,所述过氧化物氧化剂溶液由过硫酸铵、过氧化苯甲酸、乙醇和水按照重量比(0.1~0.12):(0.02~0.04):(0.1~0.2):10组成;

在S2步骤中,在自来水经过改性活性炭过滤前,调节自来水的pH至8.5~9。

2. 根据权利要求1所述的一种用于清洗三七粉的纯化水的生产工艺,其特征在于:在S1步骤中,所述反应液的反应温度为80~95℃,加热搅拌时间为2~3h。

3. 根据权利要求1所述的一种用于清洗三七粉的纯化水的生产工艺,其特征在于:在S2步骤中,在自来水经过改性活性炭过滤后,调节自来水的pH至7~7.5。

4. 根据权利要求1所述的一种用于清洗三七粉的纯化水的生产工艺,其特征在于:在S1步骤中,反应液中还加入聚甲基丙烯酸羟乙酯,所述活性炭与聚甲基丙烯酸羟乙酯的重量比为10:(0.12~0.15)。

5. 根据权利要求4所述的一种用于清洗三七粉的纯化水的生产工艺,其特征在于:所述聚甲基丙烯酸羟乙酯的分子量为6000~7000。

6. 根据权利要求1所述的一种用于清洗三七粉的纯化水的生产工艺,其特征在于:所述活性炭的微孔孔径为2~5nm。

7. 根据权利要求1所述的一种用于清洗三七粉的纯化水的生产工艺,其特征在于:在S2步骤中,在自来水经过改性活性炭过滤前,自来水先经过石英砂过滤。

8. 一种用于清洗三七粉的纯化水,其特征在于:基于权利要求1-7任一所述的一种用于清洗三七粉的纯化水的生产工艺制得。

一种用于清洗三七粉的纯化水及其生产工艺

技术领域

[0001] 本申请涉及纯化水领域,更具体地说,它涉及一种用于清洗三七粉的纯化水及其生产工艺。

背景技术

[0002] 三七粉是用三七制得的粉末,通常取自三七的主根、剪口、筋条和须根,含有皂苷类和黄酮等药效成分,三七粉入药时,具有止血活血和消肿定痛的功效,因此三七粉常作为药品或保健品。

[0003] 由于三七的原产地的矿产丰富,矿产开采过程中会将多种重金属带进环境中,造成土壤内的Cd,Pb,Hg等重金属的含量偏高,这使得三七在种植过程中会富集重金属,使得由三七制得的三七粉中重金属含量超标,因此需要对三七粉进行清洗,除去重金属。

[0004] 清洗三七粉时一般会用到纯化水,为了更好的除去三七粉中的重金属,需要纯化水中的重金属含量处于极低的水平,而纯化水一般从自来水开始制备,经过反渗透膜的过滤得到。

[0005] 因为反渗透膜的孔径极小,过滤效果好,因此一般来说,经过反渗透膜后水中的杂质含量就较低,但是如文章《反渗透系统膜污堵原因分析及清洗方法研究》呈现的,在反渗透膜的使用过程中,悬浮颗粒、胶体、细菌、有机污染物以及重金属会吸附在膜表面,影响反渗透膜的通量和脱盐率,因此人们为了改善反渗透膜的使用效果和使用寿命,通常在反渗透膜过滤之前设置预处理步骤,预处理步骤通常采用多孔介质材料过滤以及紫外杀菌的方式,除去水体中的悬浮颗粒、细菌以及部分有机污染物,但是对重金属的除去效果较弱,导致预处理过后重金属仍然较多,从而会影响到反渗透膜的过滤效果。

发明内容

[0006] 为了提高在预处理步骤中除去重金属的效果,本申请提供一种用于清洗三七粉的纯化水及其生产工艺。

[0007] 第一方面,本申请提供一种用于清洗三七粉的纯化水的生产工艺,采用如下的技术方案:

[0008] 一种用于清洗三七粉的纯化水的生产工艺,包括以下步骤:

[0009] S1. 在惰性气体保护下,将活性炭、3-氨基苯甲酸甲酯、水和盐酸搅拌混合得到反应液,往反应液中逐滴加入过氧化物氧化剂溶液,然后加热并搅拌反应,反应结束后过滤,烘干,得到改性活性炭;

[0010] S2. 将自来水通过所述改性活性炭过滤和紫外杀菌,得到预处理水;

[0011] S3. 将所述预处理水通过一级反渗透膜,脱气,得到净化水;

[0012] S4. 将所述净化水通过二级反渗透膜,得到纯化水。

[0013] 通过采用上述技术方案,活性炭本身的吸附能力能够吸附部分的重金属,并且由于采用了改性活性炭,3-氨基苯甲酸甲酯在活性炭表面聚合形成聚合物,在3-氨基苯甲酸

甲酯聚合物与活性炭的配合下,提高对自来水中的重金属的吸附能力,从而提高在预处理步骤中除去重金属的效果。

[0014] 优选的,在S1步骤中,所述活性炭、3-氨基苯甲酸甲酯、水、盐酸以及过氧化物氧化剂溶液的重量比为10:(0.8~1.6):(20~35):(1.2~2):(10~12),所述盐酸为4mol/L的盐酸,所述过氧化物氧化剂溶液由过硫酸铵、过氧化苯甲酸、乙醇和水按照重量比(0.1~0.12):(0.02~0.04):(0.1~0.2):10组成。。

[0015] 通过采用上述技术方案,在过硫酸铵与过氧化苯甲酸组成的复配氧化剂的作用下,3-氨基苯甲酸甲酯形成的聚合物聚合效果更好,从而提高对重金属的吸附能力。

[0016] 优选的,在S1步骤中,所述反应液的反应温度为80~95℃,加热搅拌时间为2~3h。

[0017] 通过采用上述技术方案,上述反应条件有助于3-氨基苯甲酸甲酯形成聚合物且附着到活性炭的表面。

[0018] 优选的,在S2步骤中,在自来水经过改性活性炭过滤前,调节自来水的pH至8.5~9。

[0019] 通过采用上述技术方案,形成弱碱性的环境,使改性活性炭在吸附重金属的同时,能够吸附水中的邻苯二甲酸酯,从而提高改性活性炭吸附水中杂质的能力。

[0020] 优选的,在S2步骤中,在自来水经过改性活性炭过滤后,调节自来水的pH至7~7.5。

[0021] 通过采用上述技术方案,将自来水的pH调节至接近中性,减少无机结垢的形成,减少后续对一级反渗透膜的过滤负担。

[0022] 优选的,在S1步骤中,反应液中还加入聚甲基丙烯酸羟乙酯,所述活性炭与聚甲基丙烯酸羟乙酯的重量比为10:(0.12~0.15)。

[0023] 通过采用上述技术方案,将聚甲基丙烯酸羟乙酯与3-氨基苯甲酸甲酯聚合物结合,提高改性活性炭吸附水中的重金属和邻苯二甲酸酯的能力。

[0024] 优选的,所述聚甲基丙烯酸羟乙酯的分子量为2000~3000。

[0025] 通过采用上述技术方案,聚甲基丙烯酸羟乙酯与3-氨基苯甲酸甲酯聚合物的结合能力更好,从而提高改性活性炭的吸附邻苯二甲酸酯的能力。

[0026] 优选的,所述活性炭的微孔孔径为2~5nm。

[0027] 通过采用上述技术方案,活性炭的微孔小,对重金属和部分有机物分子的吸附能力较高,提高对自来水的预处理效果。

[0028] 优选的,在S2步骤中,在自来水经过改性活性炭过滤前,自来水先经过石英砂过滤。

[0029] 通过采用上述技术方案,石英砂可以将自来水中的絮状物质以及微悬浮物截留,从而减少改性活性炭受絮状物质以及微悬浮物的干扰,提高改性活性炭对重金属以及邻苯二甲酸酯的吸附能力。

[0030] 第二方面,本申请提供一种用于清洗三七粉的纯化水,采用如下的技术方案:

[0031] 一种用于清洗三七粉的纯化水,基于一种用于清洗三七粉的纯化水的生产工艺制得。

[0032] 综上所述,本申请具有以下有益效果:

[0033] 1、本申请由于采用改性活性炭对自来水进行预处理,因为活性炭本身的吸附能力

能够吸附部分的重金属,且3-氨基苯甲酸甲酯在活性炭表面聚合形成聚合物,在3-氨基苯甲酸甲酯聚合物与活性炭的配合下,提高对自来水中的重金属的吸附能力,从而提高在预处理步骤中除去重金属的效果。

[0034] 2、本申请中优选采用聚甲基丙烯酸羟乙酯与3-氨基苯甲酸甲酯聚合物结合,并且在pH8.5~9的环境下,改性活性炭具有良好的吸附重金属和邻苯二甲酸酯的效果。

具体实施方式

[0035] 以下结合实施例对本申请作进一步详细说明。

[0036] 活性炭选购自东莞市鼎泰活性炭科技有限公司的净水过滤椰壳活性炭,目数10~20目,微孔孔径2~5nm;

[0037] 石英砂选购自登封市唐庄乡金荣净水材料厂,粒度0.5~0.8mm;

[0038] 聚甲基丙烯酸羟乙酯选购自湖北巨胜科技有限公司,分子量2000~3000。

[0039] 一级反渗透膜选购自陶氏化学公司,型号BW30-400IG;

[0040] 二级反渗透膜选购自德兰梅勒分离技术股份有限公司,型号SES01FR。

[0041] 制备例

[0042] 制备例1

[0043] 过氧化物氧化剂溶液的制备:

[0044] 将18g过硫酸铵、15g乙醇和1500g水加入反应瓶中,搅拌混合10min,得到过氧化物氧化剂溶液。

[0045] 制备例2

[0046] 过氧化物氧化剂溶液的制备:

[0047] 将18g过氧化苯甲酸、15g乙醇和1500g水加入反应瓶中,搅拌混合10min,得到过氧化物氧化剂溶液。

[0048] 制备例3

[0049] 过氧化物氧化剂溶液的制备:

[0050] 将15g过硫酸铵、3g过氧化苯甲酸、15g乙醇和1500g水加入反应瓶中,搅拌混合10min,得到过氧化物氧化剂溶液。

[0051] 制备例4

[0052] 过氧化物氧化剂溶液的制备:

[0053] 将18g过硫酸铵、6g过氧化苯甲酸、30g乙醇和1500g水加入反应瓶中,搅拌混合10min,得到过氧化物氧化剂溶液。

[0054] 实施例

[0055] 实施例1

[0056] 一种用于清洗三七粉的纯化水的生产工艺:

[0057] S1.将氮气通入反应釜中,将1000g活性炭、80g 3-氨基苯甲酸甲酯、2700g水和120g 4mol/L盐酸加入反应釜中,混合搅拌得到反应液,往反应液中逐滴加入1000g由制备例1得到的过氧化物氧化剂溶液,40min滴加完毕,升温87℃并继续搅拌反应2h,反应结束后过滤得固体,在50℃烘箱中1h烘干,得到改性活性炭。

[0058] S2.将S1步骤得到的改性活性炭装填到活性炭过滤器中,将pH为6.8的自来水通过

活性炭过滤器,然后用波长为254nm的紫外光对自来水进行杀菌,得到预处理水。

[0059] S3.将预处理水通过一级反渗透膜,然后用真空脱气设备进行脱气,得到净化水;

[0060] S4.将净化水通过二级反渗透膜,得到纯化水。

[0061] 实施例2~实施例3

[0062] 实施例2至实施例3与实施例1的不同之处在于,S1步骤中,改性活性炭的原料以及反应条件的不同,如表1所示。

[0063] 表1

	实施例 2	实施例 3
活性炭(g)	1000	1000
3-氨基苯甲酸甲酯(g)	160	120
[0064] 水(g)	3500	2000
4mol/L 盐酸(g)	200	160
过氧化物氧化剂水溶液(g)	1100	1200
反应温度(°C)	80	95

[0065] 加热搅拌时间(h)	2	3
------------------	---	---

[0066] 实施例4

[0067] 本实施例与实施例3的区别在于,在S1步骤中,过氧化物氧化剂溶液是由制备例2制得的。

[0068] 实施例5

[0069] 本实施例与实施例3的区别在于,在S1步骤中,过氧化物氧化剂溶液是由制备例3制得的。

[0070] 实施例6

[0071] 本实施例与实施例5的区别在于,在S2步骤中,自来水在通过活性炭过滤器之前,先将自来水的pH调至8.5,然后再将自来水通过活性炭过滤器,且自来水通过活性炭过滤器后,将自来水的pH调至7。

[0072] 实施例7

[0073] 本实施例与实施例5的区别在于,在S2步骤中,自来水在通过活性炭过滤器之前,先将自来水的pH调至9,然后再将自来水通过活性炭过滤器,且自来水通过活性炭过滤器后,将自来水的pH调至7.5。

[0074] 实施例8

[0075] 本实施例与实施例5的区别在于,在S1步骤中,3-氨基苯甲酸甲酯的加入量为300g。

[0076] 实施例9

[0077] 本实施例与实施例5的区别在于,在S1步骤中,反应液中还添加有12g聚甲基丙烯酸羟乙酯。

[0078] 实施例10

[0079] 本实施例与实施例7的区别在于,在S1步骤中,反应液中还添加有12g聚甲基丙烯酸羟乙酯。

[0080] 实施例11

[0081] 本实施例与实施例7的区别在于,在S1步骤中,反应液中还添加有15g聚甲基丙烯酸羟乙酯。

[0082] 实施例12

[0083] 本实施例与实施例7的区别在于,在S1步骤中,反应液中还添加有40g聚甲基丙烯酸羟乙酯。

[0084] 实施例13

[0085] 本实施例与实施例10的区别在于,在S2步骤中,自来水在通过活性炭过滤器之前,先通过石英砂过滤器,石英砂过滤器内装填有石英砂。

[0086] 对比例

[0087] 对比例1

[0088] 本对比例与实施例3的区别在于,省略S1步骤,在S2步骤中,用等量的活性炭替代改性活性炭来装填入活性炭过滤器中。

[0089] 性能检测试验

[0090] 根据GB/T 5750.6-2006《生活饮用水标准检验方法金属指标》中的催化示波极谱法,对本申请的实施例和对比例得到的预处理水和纯化水进行检验,检验自来水、预处理水和纯化水中的铅和镉的含量,并计算铅和镉的预处理降低率,预处理降低率的计算公式为(自来水的数值-预处理水前的数值)/自来水前的数值 \times 100%,结果如表2所示;

[0091] 根据FHZHSZ0169《水质邻苯二甲酸酯的测定液相色谱法》对本申请的实施例和对比例得到的预处理水和纯化水进行检验,检验自来水、预处理水和纯化水中的邻苯二甲酸二甲酯和邻苯二甲酸二丁酯的含量,并计算邻苯二甲酸二甲酯和邻苯二甲酸二丁酯的预处理降低率,预处理降低率的计算公式为(自来水的数值-预处理水前的数值)/自来水前的数值 \times 100%,结果如表3所示。

[0092] 表2

[0093]

	铅含量				镉含量			
	自来水 ($\mu\text{g/L}$)	预处理 水($\mu\text{g/L}$)	纯化水 ($\mu\text{g/L}$)	预处理 降低率 (%)	自来水 ($\mu\text{g/L}$)	预处理 水($\mu\text{g/L}$)	纯化水 ($\mu\text{g/L}$)	预处理 降低率 (%)
实施例 1	80.2	23.8	2.7	70.3%	51.6	13.5	3.6	73.8%
实施例 2	80.2	23.2	3.1	71.1%	51.6	13.7	4.0	73.5%
实施例 3	80.2	22.3	3.3	72.2%	51.6	12.8	4.0	75.1%
实施例 4	80.2	24.0	2.8	70.1%	51.6	13.4	3.7	74.0%
实施例 5	80.2	17.2	3.1	78.5%	51.6	9.9	4.1	80.9%
实施例 6	80.2	17.6	3.2	78.1%	51.6	9.6	3.8	81.3%
实施例 7	80.2	16.8	2.9	79.0%	51.6	10.1	3.8	80.5%
实施例 8	80.2	27.6	2.9	65.6%	51.6	17.2	3.9	66.7%
实施例 9	80.2	17.6	2.7	83.0%	51.6	10.3	4.0	84.1%
实施例 10	80.2	18.0	2.8	82.6%	51.6	10.7	4.1	84.3%
实施例 11	80.2	17.8	3.0	81.8%	51.6	10.6	3.8	83.5%
实施例 12	80.2	23.3	2.7	72.9%	51.6	14.4	3.9	74.0%
实施例 13	80.2	15.4	3.1	84.8%	51.6	8.7	3.8	86.2%
对比例 1	80.2	42.0	3.0	43.6%	51.6	28.0	3.7	45.8%

[0094] 表3

	邻苯二甲酸二甲酯含量				邻苯二甲酸二丁酯含量			
	自来水 ($\mu\text{g/L}$)	预处理 水($\mu\text{g/L}$)	纯化水 ($\mu\text{g/L}$)	预处理 降低率	自来水 ($\mu\text{g/L}$)	预处理 水($\mu\text{g/L}$)	纯化水 ($\mu\text{g/L}$)	预处理 降低率
实施例 1	15.1	13.2	0.5	12.3%	10.0	8.4	0.9	16.2%
实施例 2	15.1	13.0	0.3	13.6%	10.0	8.3	0.6	16.8%
实施例 3	15.1	13.0	0.6	14.0%	10.0	8.4	0.5	15.9%
实施例 4	15.1	13.1	0.5	13.5%	10.0	8.5	0.5	15.4%
实施例 5	15.1	13.0	0.4	14.1%	10.0	8.4	0.6	16.5%
实施例 6	15.1	8.7	0.3	42.5%	10.0	6.0	0.4	40.3%
实施例 7	15.1	8.6	0.4	43.2%	10.0	5.9	0.6	41.0%
实施例 8	15.1	13.0	0.6	13.8%	10.0	8.5	0.9	14.9%
实施例 9	15.1	12.0	0.6	20.6%	10.0	7.8	0.9	22.0%
实施例 10	15.1	5.7	0.5	62.2%	10.0	3.6	0.4	63.7%
实施例 11	15.1	5.4	0.4	61.3%	10.0	3.5	0.7	62.9%
实施例 12	15.1	5.1	0.6	66.0%	10.0	3.4	0.8	65.8%
实施例 13	15.1	4.9	0.3	67.7%	10.0	3.2	0.6	68.1%
对比例 1	15.1	14.3	0.5	5.6%	10.0	9.3	0.8	6.9%

[0096] 结合表2和表3可以看出,铅和镉在实施例1-3的预处理降低率要高于对比例1中的预处理降低率,说明本申请实施例1-3的预处理步骤能够更好的吸附重金属,原因可能是3-氨基苯甲酸甲酯在活性炭表面形成聚合物,聚合物的大量氨基功能基团与重金属离子之间发生络合作用,从而对自来水中的重金属起到吸附作用,提高改性活性炭的吸附能力,提高在预处理步骤中除去重金属的效果。

[0097] 实施例1-3使用的过氧化物氧化剂溶液为单独加入过氧化铵的水溶液,实施例4使用的过氧化物氧化剂溶液为单独加入过氧化苯甲酸的水溶液,实施例5使用的过氧化物氧化剂溶液为过氧化铵和过氧化苯甲酸都加入的水溶液,铅和镉在实施例5的预处理降低率高于实施例4的预处理降低率,原因可能是过氧化铵和过氧化苯甲酸形成的复合氧化剂能够更好提高3-氨基苯甲酸甲酯的聚合效果,从而提高3-氨基苯甲酸甲酯在活性炭表面的结合能力,提高在预处理步骤中除去重金属的效果。

[0098] 实施例6-7为自来水在通过活性炭过滤器之前,先调节自来水的pH至8.5~9,与实施例5相比,铅和镉在实施例6-7的预处理降低率无明显变化,邻苯二甲酸酯在实施例6-7的预处理降低率明显升高,原因可能是在碱性环境下,3-氨基苯甲酸甲酯聚合物的氨基带正电,吸附带负电的邻苯二甲酸酯,从而提高改性活性炭吸附邻苯二甲酸酯的能力。

[0099] 实施例8为3-氨基苯甲酸甲酯的加入量过高,超出活性炭与3-氨基苯甲酸甲酯的重量比10:(0.8~1.6)的范围,与实施例5相比,铅和镉在实施例8的预处理降低率有所降低,原因可能是过多的3-氨基苯甲酸甲酯聚合物会阻碍活性炭表面的微孔对重金属的吸附,导致改性活性炭吸附重金属的能力降低。

[0100] 实施例9-11均添加了聚甲基丙烯酸羟乙酯,使聚甲基丙烯酸羟乙酯与3-氨基苯甲酸甲酯聚合物结合并附着到活性炭上,其区别在于,实施例9未调节自来水的pH至8.5~9,实施例10-11调节自来水的pH至8.5~9,与实施例5相比,铅和镉在实施例9的预处理降低率有所提升,而邻苯二甲酸酯在实施例9的预处理降低率的提升幅度不大,邻苯二甲酸酯在实

施例10-11的预处理降低率的提升幅度较大,原因可能是聚甲基丙烯酸羟乙酯与3-氨基苯甲酸甲酯聚合物结合后,需要在pH 8.5~9的环境下才能更好的发挥吸附邻苯二甲酸酯的能力,而吸附重金属的能力受pH的影响较小。

[0101] 实施例12为聚甲基丙烯酸羟乙酯的加入量过高,超出活性炭与聚甲基丙烯酸羟乙酯的重量比10: (0.12~0.15) 的范围,与实施例7相比,铅和镉在实施例12的预处理降低率有所降低,原因可能是过多的聚甲基丙烯酸羟乙酯会阻碍活性炭表面的微孔对重金属的吸附,导致改性活性炭吸附重金属的能力降低。

[0102] 实施例13为通过石英砂过滤器对自来水进行初步处理,与实施例10相比,铅、镉以及邻苯二甲酸酯在实施例12的预处理降低率有所提高,原因可能是石英砂将自来水中的絮状物质以及微悬浮物截留,从而减少改性活性炭受絮状物质以及微悬浮物的干扰,提高改性活性炭对重金属以及邻苯二甲酸酯的吸附能力。

[0103] 本具体实施例仅仅是对本申请的解释,其并不是对本申请的限制,本领域技术人员在阅读完本说明书后可以根据需要对本实施例做出没有创造性贡献的修改,但只要在本申请的权利要求范围内都受到专利法的保护。