



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112619372 A

(43) 申请公布日 2021.04.09

(21) 申请号 202011501767.4

(22) 申请日 2020.12.17

(71) 申请人 襄阳龙蟒钛业有限公司

地址 441500 湖北省襄阳市南漳县城关镇  
便河路1号

(72) 发明人 曾小林 卢慧军 王国锋 鞠浩  
范双

(74) 专利代理机构 成都智言知识产权代理有限  
公司 51282

代理人 蒋秀清

(51) Int. Cl.

B01D 53/14 (2006.01)

B01D 53/50 (2006.01)

B01D 53/78 (2006.01)

B01D 53/96 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种新型煅烧尾气脱硫方法

(57) 摘要

本发明公开了一种新型煅烧尾气脱硫方法,属于钛白粉煅烧生产尾气处理技术领域,包括如下步骤:(1)煅烧窑窑尾的尾气进入喷淋塔,使用废硫酸对尾气进行喷淋操作,喷淋后塔底的废硫酸直接抽至塔顶进行循环使用,对废硫酸进行提浓;(2)使用砂滤水对尾气进行进一步的喷淋操作,洗去尾气中携带的酸雾;(3)通过建立碱液凉水塔,使用经碱液凉水塔降温处理的液碱进行循环喷淋,降低尾气温度并吸收尾气中的SO<sub>2</sub>,尾气温度降低至35℃以下且SO<sub>2</sub>含量达标即可排放。本发明尾气脱硫技术的使用,不仅符合国家节能减排政策,为企业的生存提供了前提,另每年煅烧尾气SO<sub>2</sub>节约量约为540t/年,大大保护了周边的生存环境。

1. 一种新型煅烧尾气脱硫方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 煅烧窑窑尾的尾气进入喷淋塔,使用废硫酸对尾气进行喷淋操作,喷淋后塔底的废硫酸直接抽至塔顶进行循环使用,对废硫酸进行提浓,提浓后部分废硫酸输送至浓后酸稠厚器沉降输出,并补入相同量的新废硫酸进入喷淋体系;

(2) 使用砂滤水对步骤(1)处理后的尾气进行进一步的喷淋操作,以洗去尾气中携带的酸雾;

(3) 将步骤(2)处理的尾气进一步通入碱液凉水塔,使用经碱液凉水塔降温处理的液碱进行循环喷淋,降低尾气温度并吸收尾气中的 $\text{SO}_2$ ,使尾气温度降低至 $35^\circ\text{C}$ 以下。

2. 如权利要求1所述的新型煅烧尾气脱硫方法,其特征在于,所述步骤(1)中,煅烧窑窑尾负压维持在 $-100\text{pa}$ 左右,废硫酸喷淋流量为 $50\text{m}^3/\text{h}$ ,废硫酸循环喷淋周期为7天。

3. 如权利要求1所述的新型煅烧尾气脱硫方法,其特征在于,所述步骤(1)中,所用废硫酸的质量浓度为 $21.5\%$ ,输送至浓后酸稠厚器沉降时的质量浓度为 $27\%$ 。

4. 如权利要求1所述的新型煅烧尾气脱硫方法,其特征在于,所述步骤(2)中,砂滤水喷淋后得到的酸性喷淋液回流至步骤(1)作为废硫酸喷淋。

5. 如权利要求1所述的新型煅烧尾气脱硫方法,其特征在于,所述步骤(3)中,对尾气中的 $\text{SO}_2$ 含量进行在线监测,并根据 $\text{SO}_2$ 含量数据调控酸、水、碱的喷射量和喷淋时间,以确保尾气达标排放。

6. 如权利要求1所述的新型煅烧尾气脱硫方法,其特征在于,还包括步骤(4):采用加有促进剂的亚氯酸钠溶液对步骤(3)出来的气体进行喷淋。

## 一种新型煅烧尾气脱硫方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于钛白粉煅烧生产尾气处理技术领域,具体涉及一种新型煅烧尾气脱硫方法。

### 背景技术

[0002] 随着经济的发展和生存环境的日新月异,人们对环境保护越发关注,国家对环境保护越来越重视,而在化工行业中,化工生产产生的外排尾气中的 $\text{SO}_2$ 是国家关注的重点,而传统的尾气脱硫装置处理效果不理想。

[0003] 2019年龙蟒集团的钛白粉年产能达到101万吨,而煅烧工序是硫酸法钛白粉生产工艺的必经工序,在煅烧过程中,煅烧尾气中含有二氧化硫、氮氧化物、粉尘等污染物,所以尾气直接排放既不符合国家排放标准,又会对环境造成污染。而目前国内硫酸法钛白粉行业对煅烧尾气脱硫脱氮的技术并不先进,存在脱氮除尘不充分的问题。

[0004] 目前世界上在针对外排尾气中 $\text{SO}_2$ 的处理工艺有很多种,主要为湿法脱硫技术与干法脱硫技术两大类。湿法脱硫技术主要包括:石膏法、喷雾干燥法(脱硫剂喷雾)、亚硫酸钠法、碱性溶液法等;干法脱硫技术主要包含:荷电干式喷射脱硫法( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 粉末)、等离子体法、电子束法、吸附法等。在这其中,大部分工艺比较复杂,投资运行成本较高,且脱硫效果未能达到满意状态,脱硫效率都在80%以下。

[0005] 根据所用液体吸收剂的不同,目前常见的吸收法废气脱硫方法可分为:石灰石/石灰-石膏法、氨法、钠碱法,双碱法、金属氧化物法等。不论采用何种液体吸收剂作为吸收法废气脱硫,都必须对吸收法废气脱硫工艺中的吸收尾液,即对含有硫酸盐、亚硫酸盐的吸收废液进行合理的处理,这是吸收法废气脱硫技术成败的关键因素之一。所谓合理处理,一方面指不能将吸收法废气脱硫中含有硫酸盐和亚硫酸盐的废液未经处理排放,造成二次污染。这是由于吸收法废气脱硫废液呈酸性,其pH值为4~6,悬浮物约为9000~12700mg/L,一般含汞、铜、铅、镍、锌等重金属以及砷、氟等非金属污染物,典型的吸收尾液处理方法为:先用石灰乳调节pH值至6~7,去除氟化物以产生氟化钙和部分重金属;然后用石灰乳、有机硫和絮凝剂调节pH至8~9,使其余重金属以氢氧化物和硫化物形式沉淀;另一方面,吸收法废气脱硫吸收尾液的合理处理指应尽可能地回收和利用吸收尾液中的硫酸盐类、亚硫酸盐类物质,将废物进行资源化利用,从而将含二氧化硫废气脱硫这一传统意义上的环境效益行为变为经济和环境效益行为。各国有关学者针对不同的吸收法废气脱硫工艺的吸收尾液资源化处理问题进行了研究,代表性的吸收法废气脱硫工艺主要有德国、日本的学者针对石灰石-石膏吸收法废气脱硫工艺产生的含亚硫酸钙废水,利用鼓入空气氧化法将其回收转化为可用于建筑材料或水泥辅料的石膏;钠碱吸收法废气脱硫采用碳酸钠或氢氧化钠等碱性物质来吸收燃煤废气中的二氧化硫( $\text{SO}_2$ ),并用吸收尾液副产高浓度二氧化硫气体或亚硫酸钠;氨液吸收法废气脱硫利用氨水吸收废气中的二氧化硫,用吸收尾液副产可作为氮肥的硫酸铵;金属氧化物吸收法废气脱硫采用氧化镁浆液吸收废气中的二氧化硫,将反应生成含结晶水的亚硫酸镁和硫酸镁燃烧分解成二氧化硫和氧化镁,氧化镁水合后循环使

用,二氧化硫气体作为副产品回收利用。磷铵肥法利用活性炭吸附催化制得的稀硫酸酸解磷矿石生产可用作农肥的磷铵肥。

[0006] 中国专利申请CN109621669A公开了促进剂辅助硫酸钛白煅烧尾气脱硫脱硝的方法,该方法包括以下步骤:1)将煅烧尾气经过旋风除尘;2)将除尘后煅烧尾气采用硫酸法钛白粉工艺中产生的废酸进行一次喷淋,吸收其中部分二氧化硫及粉尘,并降低煅烧尾气温度的;3)经过一次喷淋降温的尾气再通过砂滤水进行二次喷淋,进一步吸收其中的二氧化硫及粉尘,降低尾气温度的;4)采用加有促进剂的亚氯酸钠溶液吸收余留的二氧化硫及氮氧化物,然后将符合环保标准的尾气排放。

[0007] 中国专利CN109621670A公开一种促进剂辅助处理硫酸钛白煅烧尾气的的方法,该方法包括以下步骤:1)将煅烧尾气经过旋风除尘;2)将除尘后尾气采用砂滤水进行一次喷淋,吸收其中部分二氧化硫及粉尘,并降低尾气温度的;3)经过一次喷淋降温的尾气采用碱性喷淋水进行二次喷淋,进一步吸收其中的二氧化硫、氮氧化物及粉尘,降低尾气温度的;4)二次喷淋后的尾气用加有促进剂的亚氯酸钠吸收液吸收,然后将符合环保标准尾气排放。中国专利CN106823714A公开一种钛白粉生产中煅烧尾气的处理方法,包括以下步骤:将钛白粉生产中煅烧尾气经过除尘后,采用碱性氢氧化物和氧化剂组成的脱硫液在一定pH以上对含二氧化硫的煅烧尾气进行脱硫处理,得到的碱性废液可直接送污水中和。

[0008] 但是上述技术方案存在以下问题:

[0009] 1、钛白粉煅烧生产尾气中除了二氧化硫,还有大量的三氧化硫,该技术未能充分利用硫资源;

[0010] 2、在该技术中,要求废硫酸温度不高于45℃,主要目的是为了降低尾气温度的,通过控制废硫酸流量,对整个喷淋过程进行温度控制,使得喷淋温度较低,在较低温度下,酸对SO<sub>2</sub>的吸收有限;

[0011] 3、砂滤水温度不高于35℃,二次喷淋对SO<sub>2</sub>的吸收也较为有限,因此尾气中SO<sub>2</sub>的残留量较大,需要大量添加有促进剂的亚氯酸钠溶液进行吸收,吸收成本高昂,吸收后的废液成分较杂,难以实现回收再利用。

## 发明内容

[0012] 本发明的目的在于提供一种新型煅烧尾气脱硫方法,以解决上述提及现有技术存在的技术问题。

[0013] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案如下:

[0014] 一种新型煅烧尾气脱硫方法,包括如下步骤:

[0015] (1)煅烧窑窑尾的尾气进入喷淋塔,使用一定流量的废硫酸对尾气进行喷淋操作,喷淋后塔底的废硫酸直接抽至塔顶进行循环使用,对废硫酸进行提浓,提浓后部分废硫酸输送至浓后酸稠厚器沉降输出,并补入相同量的新废硫酸进入喷淋体系;

[0016] (2)使用砂滤水对尾气进行进一步的喷淋操作,洗去尾气中携带的酸雾;

[0017] (3)通过建立碱液凉水塔,使用经碱液凉水塔降温处理的液碱进行循环喷淋,降低尾气温度的并吸收尾气中的SO<sub>2</sub>,使尾气温度的降低至35℃以下。

[0018] 本发明可满足550mg/m<sup>3</sup>的国标排放标准,针对需要深度处理的工艺要求,本发明可联合公开号为CN109621669A的已公开专利申请文件公开的碱液喷淋系统技术,本发明作

前处理,后者作深度处理,两者结合,减少了后者的处理负载,即大大减小了后者的吸收剂成本;联合处理时,可选择温度较高废硫酸,废硫酸温度可达80~90℃,在较高温度以及煅烧尾气自带的氧气作用下,溶于废硫酸的SO<sub>2</sub>形成的亚硫酸转化成硫酸,增加了SO<sub>2</sub>的吸收量,提高了废硫酸的浓度。

[0019] 作为优选的,所述步骤(1)中,煅烧窑尾负压维持在-100pa左右,废硫酸喷淋流量为50m<sup>3</sup>/h,喷淋周期为7天。窑尾负压与酸喷淋量及喷淋周期参数优化研究,在煅烧尾气脱硫过程中,对于窑尾负压与酸喷淋量及喷淋周期有一定的要求,窑尾负压过小,在生产过程中会导致尾气回串,造成转窑熄火,影响正常生产,而喷淋酸量过大也可能会造成窑尾负压过小,且喷淋周期越长,烟道堵塞越严重,因为废硫酸中亚铁含量较高,容易造成烟道堵塞,从而导致窑尾负压变小;而窑尾负压过大,在生产过程中会造成转窑所需温度无法保证,导致产品质量不合格,甚至报废,而酸喷淋量过小会导致尾气中的SO<sub>2</sub>吸收不充分,造成尾气脱硫效率降低,达不到国家排放要求,所以控制合适的窑尾负压与酸喷淋量及喷淋周期非常重要,因此目前已运行工段中,控制窑尾负压为-100pa左右,喷淋量为50m<sup>3</sup>/h,喷淋周期为7天。

[0020] 作为优选的,所述步骤(1)中,所用废硫酸的质量浓度为21.5%,输送至浓后酸稠厚器沉降时的质量浓度为27%,回收了废气中的SO<sub>3</sub>,提高了废硫酸浓度,增加了废硫酸的利用价值。

[0021] 作为优选的,所述步骤(2)中,砂滤水喷淋后得到的酸性喷淋液回流至步骤(1)进行酸喷淋,减少废水的后处理量。

[0022] 作为优选的,所述步骤(3)中,对尾气中的SO<sub>2</sub>含量进行在线监测,并根据SO<sub>2</sub>含量数据调控酸、水、碱的喷射量和喷淋时间,以确保尾气达标排放。

[0023] 作为优选的,还包括步骤(4):采用加有促进剂的亚氯酸钠溶液对步骤(3)出来的气体进行喷淋。

[0024] 所述促进剂为硫酸铁、硫酸亚铁、硝酸铁、硝酸亚铁、氯化铁、氯化亚铁中的一种或两种以上混合物。

[0025] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0026] 1、相较于现有技术,本发明酸喷淋过程中的温度较高,充分利用煅烧过程中带来的氧气,使得尾气中SO<sub>2</sub>溶于废硫酸形成的H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>在高温下得以转化成H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,随着氧化反应的介入,打破了SO<sub>2</sub>转变成H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>的反应平衡,促使更多的SO<sub>2</sub>溶于废硫酸形成H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>,再转变成H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,从而在酸喷淋阶段即可大大增加SO<sub>2</sub>的吸收,并对废硫酸进行提浓,得到浓度更高的废硫酸,增加了废硫酸的回收处理价值;

[0027] 2、本发明通过砂滤水进行喷淋操作,为尾气进一步降温以及洗去尾气中携带的酸雾,进一步降低了尾气中的硫含量;

[0028] 3、本发明通过建立碱液凉水塔,对喷淋后的碱液进行降温处理,降温后的碱液对尾气进行循环喷淋,不仅提高碱液的利用率,还降低了尾气温度,减少了水雾的产生;同时由于酸喷淋和水喷淋大大降低了硫含量,也减少了碱液使用量,节约处理成本,同时碱液处理后溶液介质相对简单,后处理难度较低;

[0029] 4、本发明采用酸-水-碱分段喷淋脱硝技术不仅将尾气中的二氧化硫吸收利用,且脱硫效率能高达90%以上,既保证了尾气中SO<sub>2</sub>外排的指标,又相对降低了企业投入及运行

生产成本;本发明目前已成功实现转化与改造,已正常运行了6个月以上,煅烧尾气中的SO<sub>2</sub>含量由1500mg/Nm<sup>3</sup>降低至150mg/Nm<sup>3</sup>,按照每年8000h,每小时50000m<sup>3</sup>烟气量计算,则煅烧尾气年减排SO<sub>2</sub>量为1350\*50000/1000000000\*8000=540t,符合国家节能减排政策;

[0030] 5、本发明解决了煅烧外排尾气中SO<sub>2</sub>的达标排放,符合国家节能减排政策,另该项目的投入使用,在最优化的前提下节约了企业的生产投入成本和运行成本,对整个钛白行业来说,相对的提高了经济效益,能够缓解生产成本激增的困境,推动钛白行业的整体发展;

[0031] 6、本发明尾气脱硫技术的使用,不仅符合国家节能减排政策,为企业的生存提供了前提,大大保护了周边的生存环境,且与同类硫酸法钛白粉生产厂家相比,在针对煅烧尾气处理带来的生产成本相对减少,生产成本的降低可以为公司带来极大的优势,增加公司竞争力;

[0032] 7、本发明可联合公开号为CN109621669A的已公开专利申请文件公开的部分技术,本发明作前处理,后者作深度脱硫以满足条件更苛刻的处理需求,两者结合后,为前处理大大降低了气体温度,可增加SO<sub>2</sub>的吸收量,较低的负载加上更高的吸收率,使得处理成本明显低于单一的公开号为CN109621669A的已公开专利申请文件公开的处理技术。

## 具体实施方式

[0033] 下面结合各实施例对本发明作进一步说明,本发明的方式包括但不限于以下实施例。

[0034] 实施例1

[0035] 已运行工段的煅烧尾气脱硫方法,包括如下步骤:

[0036] (1)煅烧窑窑尾的尾气进入喷淋塔,使用一定流量的废硫酸对尾气进行喷淋操作,喷淋后塔底的废硫酸直接抽至塔顶进行循环使用,对废硫酸进行提浓,其中,煅烧窑窑尾负压维持在-100pa左右,废硫酸喷淋流量为50m<sup>3</sup>/h,废硫酸循环喷淋周期为7天,提浓后部分废硫酸输送至浓后酸稠厚器沉降输出,并补入相同量的新废硫酸进入喷淋体系;

[0037] (2)使用砂滤水对尾气进行进一步的喷淋操作,洗去尾气中携带的酸雾,砂滤水喷淋后得到的酸性喷淋液不进行回收处理,直接回流至步骤(1)进行酸喷淋,减少了废水的后处理量;

[0038] (3)通过建立碱液凉水塔,使用经碱液凉水塔降温处理的液碱进行循环喷淋,降低尾气温度并吸收尾气中的SO<sub>2</sub>,使尾气温度降低至35℃以下。

[0039] 本实施例中,在步骤(3)的尾气排放处设置对尾气中的SO<sub>2</sub>化物含量定期检测的监测设备,同时在煅烧窑窑尾设置气压检测设备,对窑尾负压进行在线监测,再通过稳定废硫酸喷淋量及定期清理烟道,保证窑尾负压正常浓度,确保尾气达标排放。

[0040] 本实施例方案基本上能去除尾气中90%以上的SO<sub>2</sub>,煅烧尾气中的SO<sub>2</sub>含量由1500mg/Nm<sup>3</sup>降低至150mg/Nm<sup>3</sup>以下,按照每年8000h,每小时50000m<sup>3</sup>烟气量计算,则煅烧尾气年减排SO<sub>2</sub>量至少为1350\*50000/1000000000\*8000=540t,符合国家节能减排政策。

[0041] 本实施例中,步骤(1),一个喷淋周期结束后,废硫酸的质量百分比浓度由21.5%增加至27%;需要每六个月疏通一次烟道。

[0042] 本实施例中,尾气排放温度为32℃,基本无明显水汽烟雾排出,脱硫可视化效果较

好。

[0043] 本实施例中,需要定期检测碱液的pH值,当pH值低于9,需要补充氢氧化钠溶液,同时碱液凉水塔下方沉淀的固体及时转出。

[0044] 实施例2

[0045] 煅烧尾气脱硫方法,包括如下步骤:

[0046] (1) 煅烧窑窑尾的尾气进入喷淋塔,使用一定流量的废硫酸对尾气进行喷淋操作,喷淋后塔底的废硫酸直接抽至塔顶进行循环使用,对废硫酸进行提浓,其中,煅烧窑窑尾负压维持在-100pa左右,废硫酸喷淋流量为 $50\text{m}^3/\text{h}$ ,废硫酸循环喷淋周期为3天,提浓后部分废硫酸输送至浓后酸稠厚器沉降输出,并补入相同量的新废硫酸进入喷淋体系;

[0047] (2) 使用砂滤水对尾气进行进一步的喷淋操作,洗去尾气中携带的酸雾,砂滤水喷淋后得到的酸性喷淋液不进行回收处理,直接回流至步骤(1)进行酸喷淋,减少了废水的后处理量;

[0048] (3) 通过建立碱液凉水塔,使用经碱液凉水塔降温处理的液碱进行循环喷淋,降低尾气温度并吸收尾气中的 $\text{SO}_2$ ,使尾气温度降低至 $35^\circ\text{C}$ 以下。

[0049] 本实施例中,尾气中的 $\text{SO}_2$ 去除率为90%以上,废硫酸的质量百分比浓度由21.5%增加至24.5%;需每六个月疏通一次烟道。

[0050] 实施例3

[0051] 煅烧尾气脱硫方法,包括如下步骤:

[0052] (1) 煅烧窑窑尾的尾气进入喷淋塔,使用一定流量的废硫酸对尾气进行喷淋操作,喷淋后塔底的废硫酸直接抽至塔顶进行循环使用,对废硫酸进行提浓,其中,煅烧窑窑尾负压维持在-100pa左右,废硫酸喷淋流量为 $50\text{m}^3/\text{h}$ ,废硫酸循环喷淋周期为9天,提浓后部分废硫酸输送至浓后酸稠厚器沉降输出,并补入相同量的新废硫酸进入喷淋体系;

[0053] (2) 使用砂滤水对尾气进行进一步的喷淋操作,洗去尾气中携带的酸雾,砂滤水喷淋后得到的酸性喷淋液不进行回收处理,直接回流至步骤(1)进行酸喷淋,减少了废水的后处理量;

[0054] (3) 通过建立碱液凉水塔,使用经碱液凉水塔降温处理的液碱进行循环喷淋,降低尾气温度并吸收尾气中的 $\text{SO}_2$ ,使尾气温度降低至 $35^\circ\text{C}$ 以下。

[0055] 本实施例中,尾气中的 $\text{SO}_2$ 去除率为85~88%,废硫酸的质量百分比浓度由21.5%增加至27.5%;需每三个月疏通一次烟道。

[0056] 实施例4

[0057] 煅烧尾气脱硫方法,用于深度脱硫处理,包括如下步骤:

[0058] (1) 煅烧窑窑尾的尾气进入喷淋塔,使用一定流量的废硫酸对尾气进行喷淋操作,喷淋后塔底的废硫酸直接抽至塔顶进行循环使用,对废硫酸进行提浓,其中,煅烧窑窑尾负压维持在-100pa左右,废硫酸喷淋流量为 $50\text{m}^3/\text{h}$ ,废硫酸循环喷淋周期为7天,提浓后部分废硫酸输送至浓后酸稠厚器沉降输出,并补入相同量的新废硫酸进入喷淋体系;

[0059] (2) 使用砂滤水对尾气进行进一步的喷淋操作,洗去尾气中携带的酸雾,砂滤水喷淋后得到的酸性喷淋液不进行回收处理,直接回流至步骤(1)进行酸喷淋,减少了废水的后处理量;

[0060] (3) 通过建立碱液凉水塔,使用经碱液凉水塔降温处理的液碱进行循环喷淋,降低

尾气温度并吸收尾气中的SO<sub>2</sub>,使尾气温度降低至35℃以下;

[0061] (4) 采用加有促进剂的亚氯酸钠溶液对步骤(3)出来的气体进行喷淋。

[0062] 本实施例中,步骤(1)一个喷淋周期结束后,废硫酸的质量百分比浓度由21.5%增加至27%;需要每六个月疏通一次烟道。

[0063] 本实施例中,促进剂为硫酸亚铁,亚氯酸钠溶液的质量浓度为1%,硫酸亚铁的质量浓度为0.001%,喷淋流量为40m<sup>3</sup>/h。

[0064] 本实施例可将实施例1的SO<sub>2</sub>含量由150mg/Nm<sup>3</sup>降低至1~3mg/Nm<sup>3</sup>以下,而加有促进剂的亚氯酸钠溶液的使用量相对于公开号为CN109621669A的已公开专利申请文件公开的处理技术降低60-80%。

[0065] 上述实施例仅为本发明的优选实施方式之一,不应当用于限制本发明的保护范围,但凡在本发明的主体设计思想和精神上作出的毫无实质意义的改动或润色,其所解决的技术问题仍然与本发明一致的,均应当包含在本发明的保护范围之内。