



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113772647 B

(45) 授权公告日 2023.03.21

(21) 申请号 202111057642.1

C05G 1/00 (2006.01)

(22) 申请日 2021.09.09

C05G 3/00 (2020.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 113772647 A

(56) 对比文件  
CN 109761209 A, 2019.05.17

(43) 申请公布日 2021.12.10

审查员 强婧

(73) 专利权人 四川龙麟磷化工有限公司  
地址 618200 四川省德阳市绵竹市新市工业开发区(A区)

(72) 发明人 罗显明 付全军 何丰 秦正伟  
宫东杰 曹宇

(74) 专利代理机构 成都睿道专利代理事务所  
(普通合伙) 51217  
专利代理师 许立

(51) Int. Cl.  
C01B 25/37 (2006.01)

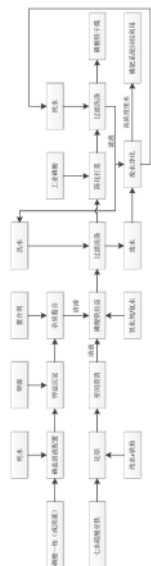
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种高纯磷酸铁及采用多级净化法制备高纯磷酸铁的方法

(57) 摘要

本发明属于新能源电池领域,具体涉及一种采用多级净化方法制备高纯磷酸铁的方法,包括如下步骤:S1向磷酸一铵溶液中加入含钾化合物进行反应,反应结束后过滤得一级清液;所述磷酸一铵溶液为工业一铵固体或磷酸一铵清液添加纯水配置而得;S2向步骤S1制备得到的一级清液中加入螯合剂反应,制备得到二级清液;S3将步骤S2制备得到的二级清液与硫酸亚铁溶液在氧化剂的存在下反应,制备得到磷酸铁浆料;S4将步骤S3反应结束后的磷酸铁浆料洗涤、干燥后得磷酸铁产品。该方法简单易行,大大提高了磷酸铁的纯度;本申请还提供了上述制备方法制备的高纯磷酸铁,其钙、镁、钾、钠杂质的含量均低于15ppm,能够有效保证所制备的磷酸铁锂具有好的安全性和稳定性。



CN 113772647 B

1. 一种采用多级净化法制备高纯磷酸铁的方法,其特征在于,包括如下步骤:

S1向磷酸一铵溶液中加入含钾化合物进行反应,反应结束后过滤得一级清液;所述磷酸一铵溶液为工业一铵固体或磷酸一铵清液添加纯水配置而得;

S2向步骤S1制备得到的一级清液中加入螯合剂反应,制备得到二级清液;

S3将步骤S2制备得到的二级清液与硫酸亚铁溶液在氧化剂的存在下反应,制备得到磷酸铁浆料;该步骤中还添加有pH调节剂,所述pH调节剂和所述氧化剂同时加入反应体系中,加料时间为0.5~2h;

S4将步骤S3反应结束后的磷酸铁浆料洗涤、干燥后得磷酸铁产品;步骤S4具体包括如下步骤:

S41采用二次洗涤滤液作为一次洗涤洗水,洗涤结束后磷酸铁结晶再次制浆并添加工业磷酸进行陈化打浆;

S42采用纯水作为二次洗涤洗水,二次洗涤后干燥即得到磷酸铁产品。

2. 根据权利要求1所述的采用多级净化法制备高纯磷酸铁的方法,其特征在于,步骤S1中含钾化合物的加入量为:控制步骤S1的反应溶液中总的钾含量以质量百分比计为0.1~0.5%。

3. 根据权利要求1所述的采用多级净化法制备高纯磷酸铁的方法,其特征在于,步骤S2中,所述螯合剂选自乙二胺四乙酸、氨基三甲叉膦酸、羟基乙叉二膦酸、2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸或2-羟基膦酸基乙酸中至少一种。

4. 根据权利要求3所述的采用多级净化法制备高纯磷酸铁的方法,其特征在于,步骤S2中,所述螯合剂的加入量以质量百分比计为0.2~0.5%。

5. 根据权利要求1所述的采用多级净化法制备高纯磷酸铁的方法,其特征在于,

步骤S1中,反应温度为40~60℃,反应时间为0.5~3h;

步骤S2中,反应温度为40~60℃,反应时间为0.5~3h。

6. 根据权利要求1~5任意一项所述的采用多级净化法制备高纯磷酸铁的方法,其特征在于,步骤S3中,所述氧化剂的用量满足:完全氧化硫酸亚铁所需用量的1.2~1.5倍;所述pH调节剂的用量满足:控制反应终点pH为2.0~3.0。

7. 根据权利要求6所述的采用多级净化法制备高纯磷酸铁的方法,其特征在于,

步骤S1中,磷酸一铵溶液的浓度以磷酸一铵计为15~25%;

步骤S3中,所述硫酸亚铁的浓度为10~15%,且所述硫酸亚铁溶液中钙、镁、锰、铝、钾、钠的质量分数均小于50ppm。

8. 根据权利要求1所述的采用多级净化法制备高纯磷酸铁的方法,其特征在于,

步骤S41中,一次洗涤洗水的用量为固相质量的10~20倍;洗涤结束后加入纯水调整固含量为10~15%再次制浆;再次制浆过程中同时添加浓度为3~10%的稀磷酸;

步骤S42中,二次洗涤洗水的用量为固相质量的20~30倍。

9. 权利要求1~8任意一项所述的采用多级净化法制备高纯磷酸铁的方法制备得到的高纯磷酸铁。

## 一种高纯磷酸铁及采用多级净化法制备高纯磷酸铁的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及新能源电池材料领域,具体涉及一种高纯磷酸铁及采用多级净化方法制备高纯磷酸铁的方法。

### 背景技术

[0002] 在“碳达峰”、“碳中和”的背景下,我国能源体系重构已势在必行。随着国家对新能源产业的支持,新能源汽车和光伏行业进入了快速发展阶段,市场推动效应逐渐增强,需求不断提升,从而带动产业链上游各环节各细分产品需求的快速增长。为了满足全球快速增长的动力电池和储能需求,全球主要新能源企业大举扩张,对上游原材料的需求量高速增长;与此同时,为提高产品的稳定性、安全性,对原材料的质量指标要求也不断提升。

[0003] 磷酸铁锂是锂电池的主要正极材料,而磷酸铁又是磷酸铁锂的原材料,传统的磷化工产品因新能源锂电池材料的需求而焕发出新的活力,以“磷矿石-磷酸-磷酸铁-磷酸铁锂”为路线的电子用磷化工产品受到了越来越多的关注,而其中磷酸铁的产品质量直接影响磷酸铁锂的稳定性和安全性。

[0004] 现有技术公开的制备磷酸铁的技术方法包括如下几种:

[0005] (1) 硫酸亚铁+工业磷酸一铵氧化法:采用硫酸亚铁与铁反应除杂得到硫酸亚铁溶液,采用纯水溶解工业磷酸一铵并加入双氧水,将硫酸亚铁溶液与其混合,沉淀为磷酸铁粗品,经陈化打浆后得到二水磷酸铁,烘干煅烧后得到磷酸铁产品。

[0006] (2) 铁、氧化铁+磷酸氧化法:如专利201710635752.9公开的一种电池级高纯纳米磷酸铁的工艺,采用铁粉与铁的氧化物形成的混合物作为铁源,以磷酸作为磷源制备磷酸亚铁母液,然后加入过氧化氢制备磷酸铁粗品,最后采用蒸馏水和乙醇洗涤磷酸铁粗品,将洗涤后的产品烘干即得磷酸铁。

[0007] 其中采用磷酸亚铁与工业磷酸一铵制备电池级磷酸铁由于其成本较低,已成为行业主流工艺。但由于该工艺采用的磷源为湿法磷酸制备的工业级磷酸一铵(或清液、母液),湿法磷酸中所携带的杂质必然会有一部分进入到磷酸一铵(或清液、母液)中,最终随着沉淀进入磷酸铁产品,进而在磷酸铁结晶过程中形成其他结晶,影响磷酸铁结晶的稳定性,更进一步影响磷酸铁锂材料的稳定性和安全性。

[0008] 公开号为CN113104827A的专利公开了一种以工业磷铵清液或工业磷铵母液制备电池级无水磷酸铁的方法,其公开了依次经除氟、精制、除重金属操作对工业磷铵清液进行纯化,以制备杂质含量低的磷酸铁。然而,该方法操作难度大,精制过程中pH难以精确控制,且生产制备的晶型复杂,得到的产品杂质含量不稳定,且经过多次重复试验,其得到的产品杂质含量均较高,难以达到其实施例所声称的技术效果。

### 发明内容

[0009] 本发明的第一目的在于提供一种高纯磷酸铁的制备方法,该方法简单易行,大大提高了磷酸铁的纯度。

[0010] 本发明的第二目的在于提供一种高纯磷酸铁,其钙、镁、锰、铝、钾、钠等杂质的含量均低于15ppm,尤其是钾含量,可以达到10ppm以下,能够有效保证所制备的磷酸铁锂具有好的安全性和稳定性。

[0011] 为了实现上述目的,本发明采用的技术方案是:

[0012] 首先,本发明提供了一种采用多级净化法制备高纯磷酸铁的方法,包括如下步骤:

[0013] S1向磷酸一铵溶液中加入含钾化合物进行反应,反应结束后过滤得一级清液;所述磷酸一铵溶液为工业一铵固体或磷酸一铵清液添加纯水配置而得;

[0014] S2向步骤S1制备得到的一级清液中加入螯合剂反应,制备得到二级清液;

[0015] S3将步骤S2制备得到的二级清液与硫酸亚铁溶液在氧化剂的存在下反应,制备得到磷酸铁浆料;

[0016] S4将步骤S3反应结束后的磷酸铁浆料洗涤、干燥后得磷酸铁产品。

[0017] 作为优选的,步骤S1中,磷酸一铵溶液的浓度以磷酸一铵计为15~25%;步骤S1中含钾化合物的加入量为:控制步骤S1的反应溶液中总的钾含量以质量百分比计为0.1~0.5%;步骤S1中含钾化合物选自磷酸二氢钾、磷酸氢二钾、磷酸钾、碳酸钾、碳酸氢钾或氢氧化钾中的至少一种,且含钾化合物中的钙镁含量均小于100ppm;步骤S1的反应温度为40~60℃,反应时间为0.5~3h。

[0018] 作为优选的,步骤S2中,螯合剂的加入量为:控制反应溶液中螯合剂的质量百分比为0.2~0.5%;步骤S2中,螯合剂选自乙二胺四乙酸(EDTA)、氨基三甲叉膦酸(ATMP)、羟基乙叉二膦酸(HEDP)、2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸(PBTCA)或2-羟基膦酸基乙酸(HPAAs)中至少一种;步骤S2的反应温度为40~60℃,反应时间为0.5~3h。

[0019] 作为优选的,步骤S3中,硫酸亚铁的浓度为10~15%,且所述硫酸亚铁溶液中钙、镁、锰、铝、钾、钠的质量分数均小于50ppm;步骤S3中还添加有pH调节剂,pH调节剂和氧化剂同时加入反应体系中,加料时间为0.5~2h;所述氧化剂的用量满足:完全氧化硫酸亚铁所需用量的1.2~1.5倍;pH调节剂的用量满足:控制反应终点pH为2.0~3.0;优选氧化剂为双氧水,pH调节剂为氨水或氨气。

[0020] 作为优选的,步骤S4具体包括如下步骤:

[0021] S41采用二次洗涤滤液作为一次洗涤水,洗涤结束后磷酸铁结晶再次制浆并添加工业磷酸进行陈化打浆;一次洗涤水的用量为固相质量的10~20倍;洗涤结束后加入纯水调整固含量为10~15%再次制浆;再次制浆过程中同时添加浓度为3~10%的稀磷酸(以 $H_3PO_4$ 计)以控制反应体系的pH值在2.0~2.2,使其形成最稳定的化合物,即二水磷酸铁;再次制浆后控制搅拌线速度为0.5~2m/s搅拌1~3h陈化打浆。

[0022] S42采用纯水作为二次洗涤水,二次洗涤后干燥即得到磷酸铁产品;二次洗涤水的用量为固相质量的20~30倍;

[0023] S43步骤S42所得的滤液即为二次洗涤滤液,将二次洗涤滤液部分返回依次洗涤作为一次洗涤水,剩余部分进入废水净化系统,步骤S41所得的滤液即为一次洗涤滤液,全部进入废水净化系统,废水净化系统净化后,50~70%的废水转化为纯水,剩余30~50%的高浓度废水进入磷肥系统进行回收利用。

[0024] 本发明还提供由上述制备方法制备得到的高纯磷酸铁。

[0025] 本发明的有益效果是:

[0026] 1. 本发明提出的多级净化技术,对工业一铵或磷酸一铵清液进行进一步的净化处理,使得净化后的磷酸一铵中钙、镁、锰、铝、钾、钠杂质含量更低,有效降低了钙、镁、锰、铝、钾、钠在磷酸铁沉淀过程中的结晶析出量,从而通过简单水洗即可实现对钙、镁、锰、铝、钾、钠等杂质的洗涤分离,洗涤后钙、镁、锰、铝、钾、钠杂质含量可降低至15ppm以内,含量远低于当前执行HG/T 4701-2014标准中对上述离子的限定值。

[0027] 2. 本发明创造性的提出采用补充钾离子来脱除磷酸一铵或磷酸一铵清液中钾、钠离子的方法,发明人通过提前补充钾离子提升含钾复盐(如氟硅酸钾)的过饱和度,将其中的氟硅酸根等杂质离子转化为含钾复盐沉淀析出,有效减少液相溶解的氟硅酸钾钠等复盐的量,从而减少磷酸铁沉淀过程中氟硅酸钾钠等复盐的沉淀量。

[0028] 3. 本发明还提出采用螯合技术选择性的将钙镁锰铝等金属杂质与螯合剂反应形成稳定的可溶性物质,有效避免钙镁锰铝等金属杂质在磷酸铁沉淀析出过程中形成沉淀,从而有效减少磷酸铁固相中钙镁锰铝等金属杂质的含量。本发明并没有选择常规的将钙镁锰铝等金属杂质形成沉淀脱除的方式除去钙镁锰铝等金属杂质,而是创造性的采用将钙镁锰铝等金属杂质螯合,使其不参与磷酸铁的沉淀过程,这种方式,处理步骤上更为简单,处理条件的控制更为容易,且对杂质的去除率更高。

[0029] 4. 本发明将氧化剂、pH调节剂同时加入到反应体系中,通过控制加料量和加料速度,实现对 $\text{Fe}^{2+}$ 到 $\text{Fe}^{3+}$ 转化过程中的氧化速率控制,避免出现 $\text{Fe}^{3+}$ 浓度过高导致结晶生长过快形成包裹现象,也避免结晶生长过快将螯合钙镁锰铝少量带入结晶中的情况,实现对磷酸铁结晶的稳定控制。

[0030] 5. 本申请在后续处理过程中添加磷酸进行了陈化处理,控制反应体系的pH值在2.0~2.2,其他形式(多个结晶水的)转化为二水物,使得其能够形成最稳定的化合物,即二水磷酸铁,进而减少杂质携带量,使得洗涤更彻底,终产物中杂质含量更低。

[0031] 6. 本发明采用逆流洗涤的方式,将二次洗涤滤液作为一次洗涤水洗使用,有效减少一次洗涤对纯水的消耗,系统整体减少纯水用量30%以上。

[0032] 7. 本发明补充的过量磷、钾元素和螯合剂进入废水系统,并随着高浓度废水返回磷肥生产工序,其中过量磷酸直接回收使用;钾元素直接作为营养元素进入到复合肥中,不会造成钾的浪费;而螯合剂进入到肥料中依然保持一定螯合能力,能有效与金属阳离子结合,提高其水溶性,有助于作物的吸收转化,提升产品的肥效。

## 附图说明

[0033] 图1是本发明实施例1中采用多级净化法制备高纯磷酸铁的方法的工艺流程图。

## 具体实施方式

[0034] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,以下结合具体实施例对本发明进行进一步的说明。实施例中未表注具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或一起未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。本说明书中公开的所有特征,除了互相排斥的特征或/和步骤以外,均可以以任何方式组合。

[0035] 下面的实施例可以使本专业技术人员更全面的理解本发明,但不以任何方式限制本发明。

[0036] 本申请下述实施例中所用的硫酸亚铁为同一批次产品,其中钙、镁、锰、铝、钾、钠的含量分别为95ppm、56ppm、92ppm、68ppm、78ppm、98ppm;

[0037] 本申请下述实施例所用含钾化合物均为市购实验室用试剂,其杂质含量忽略不计;

[0038] 本申请下述实施例中的工业磷酸一铵均为同一批次的产品,将其加纯水配置为浓度为20% (以磷酸一铵计)的磷酸一铵溶液A;

[0039] 本申请下述实施例中的工业一铵清液也均为同一批次的产品,将其加纯水配置为浓度为25% (以磷酸一铵计)的磷酸一铵溶液B;

[0040] 上述两种原料配置的磷酸一铵溶液中各组分的含量分别如表1所示:

[0041] 表1磷酸一铵溶液中各组分含量

成分		K/ppm	Na/ppm	Ca/ppm	Mg/ppm	Mn/ppm	Al/ppm
[0042] 含量	磷酸一铵溶液 A	1180	195.2	215.7	527.6	195.1	212.1
	磷酸一铵溶液 B	1502	485.2	1025.1	1514.5	317.3	354.7

[0043] 实施例1

[0044] 本实施例提供了一种采用多级净化法制备高纯磷酸铁的方法,包括如下步骤:

[0045] S1取磷酸一铵溶液A 1000ml,向其中加入碳酸钾,控制磷酸一铵溶液中总钾含量质量百分比为0.3%;在50℃下搅拌反应2h,反应结束后过滤得一级清液;

[0046] S2向步骤S1制备得到的一级清液中加入质量百分比为0.3%的EDTA,在50℃下搅拌反应2h,制备得到二级清液;

[0047] S3将步骤S2制备得到的二级清液与15%的硫酸亚铁溶液混合;同时加入双氧水和氨水,加料时间控制为1h,双氧水的用量为完全氧化硫酸亚铁理论用量的1.2倍,氨水的用量以控制反应终点pH为2.8~3.0;反应结束后得磷酸铁浆料;

[0048] S41采用二次洗涤滤液作为一次洗涤水,一次洗涤水的用量为固相质量的15倍;洗涤结束后加入纯水调整固含量为15%再次制浆,再次制浆过程中同时添加浓度为5%的稀磷酸(以 $H_3PO_4$ 计);再次制浆后控制搅拌线速度为2m/s搅拌2h陈化打浆;

[0049] S42采用纯水作为二次洗涤水,二次洗涤水的用量为固相质量的20倍;二次洗涤后干燥至恒重即得到磷酸铁产品;

[0050] S43步骤S42所得的滤液即为二次洗涤滤液,将二次洗涤滤液部分返回依次洗涤作为一次洗涤水,剩余部分进入废水净化系统,步骤S41所得的滤液即为一次洗涤滤液,全部进入废水净化系统,废水净化系统净化后,70%的废水转化为纯水,剩余30%的高浓度废水进入磷肥系统进行回收利用。

[0051] 实施例2

[0052] 本实施例提供了一种采用多级净化法制备高纯磷酸铁的方法,其与实施例1的区别在于:

[0053] 步骤S1中,碳酸钾的加量为:控制磷酸一铵溶液中总钾含量质量百分比为0.1%。

[0054] 实施例3

[0055] 本实施例提供了一种采用多级净化法制备高纯磷酸铁的方法,其与实施例1的区

别在于：

[0056] 步骤S1中,将磷酸一铵溶液A替换为磷酸一铵溶液B,且碳酸钾的加量为:控制磷酸一铵溶液中总钾含量质量百分比为0.5%。

[0057] 实施例4

[0058] 本实施例提供了一种采用多级净化法制备高纯磷酸铁的方法,其与实施例1的区别在于：

[0059] 步骤S2中,EDTA的加量以质量百分比计为一级清液总量的0.2%。

[0060] 实施例5

[0061] 本实施例提供了一种采用多级净化法制备高纯磷酸铁的方法,其与实施例1的区别在于：

[0062] 步骤S2中,将磷酸一铵溶液A替换为磷酸一铵溶液B,且EDTA的加量以质量百分比计为一级清液总量的0.5%。

[0063] 实施例6

[0064] 本实施例提供了一种采用多级净化法制备高纯磷酸铁的方法,其与实施例1的区别在于：

[0065] 步骤S2中,EDTA替换为同等量的ATMP。

[0066] 对比例1

[0067] 本对比例提供了一种采用多级净化法制备高纯磷酸铁的方法,其与实施例1的区别在于：

[0068] 步骤S1中,添加的是碳酸钠,其加量为:控制磷酸一铵溶液中总钠含量质量百分比为0.3%。

[0069] 对比例2

[0070] 本对比例提供了一种采用多级净化法制备高纯磷酸铁的方法,其与实施例1的区别在于：

[0071] 步骤S2为:调节步骤S1制备得到的一级清液的pH值为7.0,反应0.5h,沉淀后过滤,滤液为二级清液;继续按照实施例1的方法进行后续反应。

[0072] 对比例3

[0073] 本实施例提供了一种采用多级净化法制备高纯磷酸铁的方法,其与实施例1的区别在于：

[0074] 步骤S3中,将步骤S2制备得到的二级清液、15%的硫酸亚铁溶液、双氧水、氨水一起同时加入后混合,搅拌反应1h后得磷酸铁浆料。

[0075] 对比例4

[0076] 本实施例提供了一种采用多级净化法制备高纯磷酸铁的方法,其与实施例1的区别在于：

[0077] 步骤S41中采用二次洗涤滤液作为一次洗涤水,一次洗涤水的用量为固相质量的15倍;洗涤结束后不再次制浆,不加稀磷酸陈化处理。

[0078] 对比例5

[0079] 本对比例提供了一种采用多级净化法制备高纯磷酸铁的方法,包括如下步骤：

[0080] S1.除氟:向工业磷铵清液中加入1%的硅藻土和1%的碳酸钠溶液反应5h,而后过

滤制得除氟后的含磷溶液；

[0081] S2.精制:对步骤S1制得的含磷溶液通氨气进行pH值调节,调节pH值至6.8,通过沉淀反应去除钙、镁、锰、铝等杂质,得到低杂质离子含量的磷酸盐溶液；

[0082] S3.合成二水磷酸铁:将步骤S2得到的精制的磷酸盐溶液,加纯水稀释至20% (以磷酸一铵计),并调节pH,得到合成反应所需磷酸盐溶液;将硫酸亚铁晶体,加水溶解,制成15%的硫酸亚铁溶液,得到合成反应所需硫酸盐溶液;向硫酸盐溶液中缓慢添加反应所需磷酸盐溶液,同步添加双氧水和氨水,双氧水的用量为硫酸亚铁质量的1.2倍,氨水的用量以控制反应终点pH为2.8~3.0充分反应后得到合成料浆;将合成料浆经压滤后,对滤饼进行洗涤和干燥,制得二水磷酸铁。

[0083] 实验例

[0084] 将上述各实施例和对比例制备得到的磷酸铁产品进行性能测试,测试方法参照HG/T 4701-2014。测试结果如表2所示:

[0085] 表2各实施例和对比例产品测试结果

[0086]

成分	K/ppm	Na/ppm	Ca/ppm	Mg/ppm	Mn/ppm	Al/ppm
实施例1	8.15	11.23	12.85	11.82	13.36	11.32
实施例2	10.25	14.35	12.30	11.75	13.58	11.69
实施例3	7.25	10.56	12.55	12.03	13.84	11.86
实施例4	8.32	11.35	14.32	13.85	14.69	12.96
实施例5	8.18	11.52	11.20	10.65	11.21	10.10
实施例6	8.20	11.28	12.61	11.62	13.32	11.29
对比例1	31.21	28.20	13.20	12.10	13.92	12.15
对比例2	9.21	11.62	36.15	52.12	41.25	48.36
对比例3	8.92	11.35	15.24	14.20	15.21	13.41
对比例4	9.72	12.25	16.12	15.25	16.78	14.52
对比例5	32.51	29.58	42.28	56.31	43.25	52.31

[0087] 综上,本申请采用多级净化法制备高纯磷酸铁的方法制备出的磷酸铁中,钙镁钾钠锰铝等元素的含量均原低于现行标准HG/T 4701-2014中规定的要求,能够使得制备得到的磷酸铁锂材料稳定性和安全性更高,且本申请的制备方法简单易行,具有很好的工业化前景。

[0088] 本发明不限于上述实施方式,任何人应该得知在本发明的启示下做出的结构变化,凡是与本发明具有相同或者相近的技术方案,均落入本发明的保护范围之内。

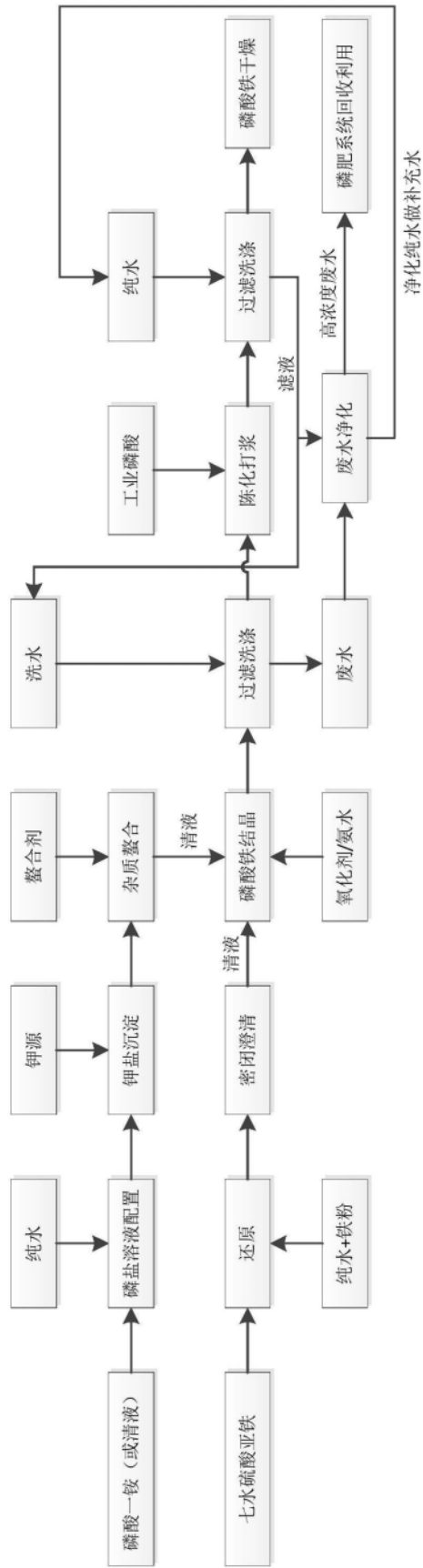


图1