

用 ED I 去除高纯水中痕量氨 (NH_3 和 NH_4^+) 的新方法

闻瑞梅, 范 伟, 邓守权

(同济大学电子信息工程学院, 上海 200092)

摘 要: 本文研究了用电脱盐 (Electrodeionization) ED I 去除高纯水中痕量氨 (NH_3 和 NH_4^+) 的新方法. 研究高纯水中弱离子化杂质氨的去除及其机理; 研究了电流、进水电导率、进水流量和 pH 等对 ED I 去除水中氨 (NH_3 和 NH_4^+) 的影响, 进水氨浓度为 208mg/L, 经过一级 ED I 的处理, 产品水中的总氨含量为 0.072mg/L, 对离子态铵也有很好去除效果, 对进水中 NH_4Cl 浓度为 20mg/L ~ 100mg/L, 产品水中铵浓度 < 0.026mg/L. 结果说明这方法是目前处理高纯水中痕量氨最好结果, 远远低于太空用水 < 0.5mg/L 的要求. 还研究了水中氨在 ED I 中被去除时的物种形态.

关键词: 高纯水; 电脱盐; 弱离子化杂质氨; 物种形态

中图分类号: TN 304.057 文献标识码: A 文章编号: 0372-2112 (2006) 08-1367-05

A New Method of Removing Trace Ammonia (NH_3 and NH_4^+) from High Purity Water by Using Electrodeionization

WEN Ruimei, FAN Wei, DENG Shouquan

(Institute of Electronics and Information Engineering, Tongji University Shanghai, 200092 China)

Abstract In this paper a new method of removing trace ammonia (NH_3 and NH_4^+) from high purity water by using electrodeionization (EDI) was studied. The removing of ammonia from high purity water and its mechanism were investigated. The dependence of the effectiveness of removing ammonia (NH_3 and NH_4^+) on electrical current, inlet conductivity, inlet flow rate and pH value was shown. After one EDI treatment the total ammonia concentration was decreased from 208mg/L to 0.072mg/L. This method is also effective for removing NH_4^+ ion from water. After EDI treatment NH_4Cl concentration was decreased from 20~100mg/L to below 0.026mg/L. This method giving ammonia concentration much less than the required concentration of < 0.5mg/L for space water proved to be the most effective among other methods for removing trace ammonia in high pure water. The species configuration during removing ammonia from water was also investigated.

Key words high pure water, electrodeionization, weakly ionized ammonia configuration

1 引言

由于电子、半导体、航天等工业的发展, 对高纯水中弱离子化杂质氨 (NH_3 和 NH_4^+) 含量提出了更高的要求; 有许多领域如核电站、宇宙太空、电子工业、分析实验室等需要使用低氨的高纯水. 氨的研究主要是致力于空间站水的总循环开发的整个课题的一部分^[1]. 在一独立的生命支持系统中, 例如在未来的空间站设计中, 水的有效循环能力是长期飞行成功的关键, 根据设计方案, 四位宇航员在往返火星的空间飞行期间, 作为一般用途的供水只有 225磅. 所有用过的水都必须通过一复杂的回收系统加以处理成饮用水. 氨和氨离子作为尿的分解产物而生成, 并不断积

累其浓度增高, 使水不再适合人的使用, 因而需要将氨的浓度从 500mg/L 以上处理降到 < 0.5mg/L. 而且在核电厂中为了避免设备腐蚀, 常要用到氨溶液, 同时从蒸汽机排放水, 为了能循环再利用, 常需将氨的浓度从 1000 $\mu\text{g/L}$ 降到 3~4 $\mu\text{g/L}$ ^[2]. 由于其特殊的设备或环境或工艺等, 它们对所使用的高纯水中 NH_3 含量的要求很严格, 既不能含铵离子 (NH_4^+) 也不能含非离子态氨 (NH_3), 只容许总氨含量在 0.5mg/L 以下. 众所周知, 去除水中氨的方法虽然很多, 但都不能达到上述对氨含量的要求. 下面列举 4 个去除水中氨的方法.

(1) 用电渗析 Electrolyse (ED) 是可以去除水中的铵离子的, 但效果不好, 一般只能用于铵离子浓度高于 200

mg/L 的行业的处理. 不能去除非离子态氨.

(2)用反渗透 Reverse Osmosis (RO) 能去除水中的铵离子, 但不能去除非离子态氨.

(3)用离子交换 Ion-exchange (IX) 能除氨, 但需要选择对氨有特殊选择性吸附的树脂, 价格昂贵. 而且无论用哪种离子交换树脂, 均需要不断的再生, 耗资大, 同时污染环境^[3].

(4)间接式活性污泥 Sequencing batch reactor (SBR) 法, 最多只能去除到 2mg/L 左右. 去除到 < 0.5mg/L 是难以达到的. 且对于高浓度氨也不适合, 只能在 50mg/L 以下.

总之, 以上方法除了都各自存在一些问题外, 去除水中痕量氨均不理想, 难以满足上述领域对低氨高纯水的苛刻要求.

Spiegel E F, Thom pson P M, H ellen D J Doan H V 等^[4]研究了用 EDI 去除水中低浓度铵离子 (< 200mg/L), 用一级 EDI 系统铵离子的去除率可以达到 95.8%, 用两级 EDI 系统对铵离子去除率才为 99.9%, 出水中的铵离子浓度低于 0.5mg/L, 满足太空用水的要求.

本文研究用电去离子法 (Electrodionization, 简称 EDI), 它是一种新型水处理方法, 巧妙地将电渗析与离子交换法结合起来的, 利用电渗析过程中的极化现象对离子交换填充床进行电化学再生, 集合了电渗析和离子交换这两种方法的优点, 并克服了它们的缺点, 成功地连续去除水中弱离子化杂质^[5]. (EDI) 和相应匹配的工艺对含有氨的高纯水进行处理. 研究电流/电压、进水 (淡室、浓室) 电导率、流量 (淡室、浓室、极室)、pH 值等因素对 EDI 去除弱离子化杂质氨的影响. 使水中氨含量 < 0.5mg/L. 本文用一级 EDI 处理能同时去除水中离子态铵和非离子态氨, 去除率达 99.9% 以上, 且工艺简单, 操作方便, 可无人监控, 无二次污染. 设备占地面积少, 适合核电站、太空、电子工业、分析实验室等各种场合用于去除高纯水中氨.

2 EDI 工作原理: ^[2, 6-12]

EDI 是一种新型水处理方法, 对水中弱离子化杂质有好的去除效果. 在 EDI 中, 由于局部高电势梯度, 使 EDI 淡室中的树脂-水界面会发生水解离 ($H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$) 产生 H^+ 和 OH^- , 对填充树脂进行再生, 使得一部分树脂始终处于良好的再生状态 (也就是抛光状态), 充分再生的离子交换树脂可以使水中弱离子化杂质离子化 $NH_3 + H^+ \rightarrow$

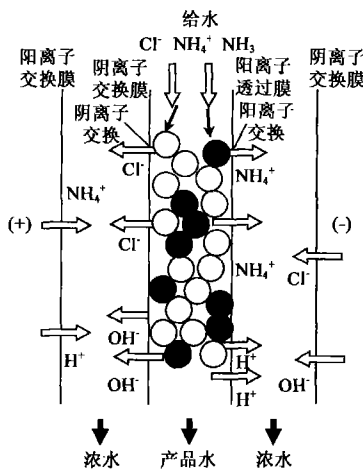


图 1 EDI 除氨的工作原理示意图

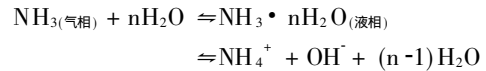
NH_4^+ , EDI 除氨的工作原理示意图如图 1.

离子化的杂质在直流电场作用下, 迁移到 EDI 浓室, 随浓室水流一起被带出 EDI 达到迅速有效地连续去除水中弱离子化物质的目的.

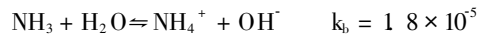
3 EDI 去除水中非离子态氨的研究

3.1 氨在水溶液中的化合物形态分布

当氨溶解于水时, 其中一部分氨与水反应形成非离子态氨, 一部分生成铵离子. 氨在水中的化学平衡可用下列方程简化表示:



为了方便起见, 溶解的非离子氨用 NH_3 表示, 离子铵用 NH_4^+ 表示, 则其化学平衡可简化为:



根据 K_b 值, 就可以制作以 pH 为主要变量的 $NH_3 - NH_4^+$ 体系的形态分布图. 见图 2

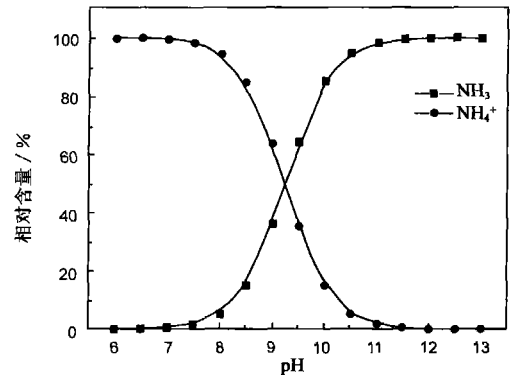


图 2 氨化合物形态分布图

由图 2 可以看出: 当氨溶液 pH 大于 10.5 时候 (高于氨的 pK_b 值 9.25), 氨在溶液中基本以非离子态的形式存在.

3.2 实验部分

以 $NH_3 \cdot H_2O$ 和混床出水 (电阻率在 17.50~18.10 $M\Omega \cdot cm$ (25°C), 出水可以认为无氨) 配置含总氨 ($NH_3 + NH_4^+$) 为 208.3mg/L, 187.7mg/L, 156.9mg/L, 150.4mg/L 和 85.8mg/L 溶液作为 EDI 进水 (EDI 浓室和极室流量是通过压力来间接反映进水流量).

3.3 实验结果与讨论

3.3.1 电流对去除总氨的影响

在进水流量 = 0.9L/min, 淡室进水压力 = 70kPa (千帕), 浓室进水压力 = 35kPa, 极室进水压力 = 14kPa 时, 产品水出水压力为 48kPa 的情况下, 以进水的总氨浓度分别为 208.3mg/L, 187.7mg/L, 156.9mg/L 和 150.4mg/L, 探讨电流对于 EDI 去除水中氨的影响.

进水总氨含量与进水总氨中的非离子态氨的含量和产品水中总氨的含量如表 1 所示:

由表 1 中可以看出, 即使在进水的 pH 值达到 10.91 时 (高于氨的 $pK_b = 9.25$), 此时进水中的非离子态氨所占

的百分比为 96.1%，基本上进水中的总氨是以非离子态氨的形态存在，但经过一级 EDI处理后，也可以将水中氨由 208.3mg/L 去除到 0.072mg/L 的水平。在不同电流下，进水总氨与产品水总氨浓度的关系如图 3 所示。

表 1 EDI 进水溶液的非离子态氨含量和产品水中总氨的含量

pH	10.91	10.80	10.78	10.76
进水总氨 (mg/L)	208.3	187.7	156.9	150.4
进水总氨中的非离子态氨 (mg/L)	200.3	180.1	149.9	143.6
非离子态总氨所占百分比 (%)	96.1	96.0	95.5	95.4
产品水总氨含量 (mg/L)	0.072	0.054	< 0.026	< 0.026

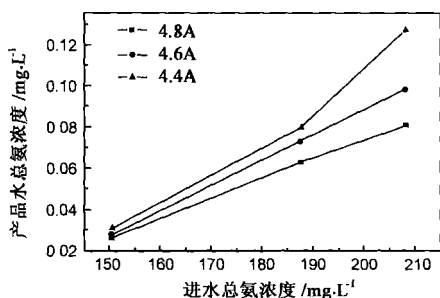


图 3 在不同电流下进水总氨与产品水总氨的关系

由图 3 中可以看出，进水总氨高达 208.3 mg/L 时，电流为 4.4A ~ 4.8A 时，经过 EDI 一级处理，EDI 产品水的总氨含量为 0.081 mg/L ~ 0.127 mg/L，达到了太空用水中总氨含量低于 0.5 mg/L 的要求。并且当进水的总氨含量降低时，产品水出水的总氨含量也减少。产生上述现象的原因是，当进水总氨浓度增高时，在同一电流下，电流不足以把增加的氨离子全都迁移到浓室，因此出水总氨浓度有所增高。且从以上的实验数据也可以表明：EDI 抗冲击负荷较大，可以处理不同浓度的进水氨溶液，使得出水总氨浓度满足饮用水标准。同时，在高电流更容易使 NH₄⁺ 迁移到浓室，因而 EDI 产品水中总氨含量低。

3.3.2 EDI 进水流量对除氨的影响

在电流密度为 4.8A，浓室进水压力为 35kPa，极室进水压力为 14kPa 的情况下，当进水中的非离子态氨相同时，得出不同进水流量情况下进水总氨与产品水总氨的关系如图 4 所示。

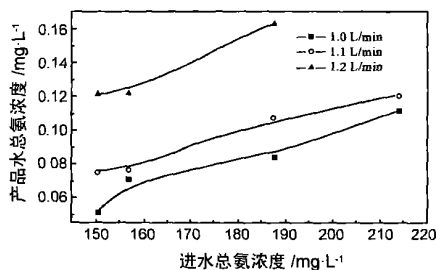


图 4 浓室不同进水流量下进水总氨与产品水总氨的关系

由图 4 可以看出，所有出水的总氨含量都低于 0.2 mg · L⁻¹，可以满足太空用水 > 0.5 mg · L⁻¹ 要求。并且还看出随着进水流量的增加，产品水的总氨含量也逐步增高，其原因在于当进水流量增加时，原水在 EDI 膜堆中的流速加大，因而在膜堆中的停留时间缩短，而在相同电流密度的情况下，原水中的氨离子横向向浓室迁移的速度不变，EDI 中水解离程度减弱，氨离子化的程度也相应减弱，同时氨在 EDI 中的停留时间缩短，因此去除氨效果不好。

3.3.3 EDI 的进水 pH 对去除总氨的影响

在电流密度 = 4.8A，浓室进水压力 = 35kPa，极室进水压力 = 14kPa 的情况下，EDI 进水 pH 值分别为 10.01、10.13 和 10.16 进水中总氨浓度为 138 mg/L ~ 142 mg/L 时，在不同进水流量情况下 EDI 进水 pH 与产品水总氨的关系，如图 5 所示。

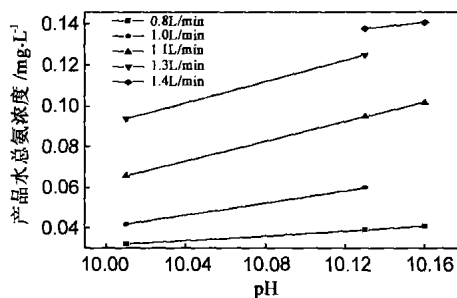


图 5 不同进水流量情况下 pH 与产品水中总氨的关系

从图 5 中可以看出，在进水总氨含量基本相同的情况下，pH 升高，经过一级 EDI 处理后，产品水总氨含量也升高。一方面在进水中氨存在下列平衡 (NH₃ + H₂O ⇌ NH₄⁺ + OH⁻)，当 pH 值升高时，水中 OH⁻ 离子增多，导致平衡体系向左移动，EDI 进水中的非离子态氨含量升高，离子态铵含量降低，此时不利于 EDI 去除水中氨；另一方面，在 pH 为碱性范围内，pH 升高，EDI 中水解离程度降低，不利于 EDI 去除水中非离子态氨。

从上面分析可以得出，进水 pH 上升，则进水中非离子态氨含量升高，将不利于 EDI 对总氨的去除，所以经过 EDI 处理后的产品水总氨含量升高。

3.3.4 进水中总氨浓度较低时 (进水总氨为 85.8 mg/L)，EDI 去除总氨效果

在产品水压力 = 255kPa，浓室进水压力 = 172kPa，极室进水压力 = 35kPa 进水的总氨氮浓度 = 85.8 mg/L，淡室流量为 1.6 L/min 不同电流时 EDI 去除氨的效果见表 2，不同流量时 EDI 去除氨的效果见表 3。

表 2 不同电流下 EDI 除总氨的效果

电流 (A)	电阻率 (MΩ · cm)	产品水 pH	产品水中总氨含量 (mg/L)
2.6	15.23	7.74	< 0.026
2.3	13.24	7.36	< 0.026
1.8	4.86	7.02	< 0.026
1.0	1.19	6.79	< 0.026

从表 2 中可以看出: 在不同的电流 (1.0~2.6A) 时, EDI 对于总氮的去除效果都很好, 电流为 2.6A 产品水中总氮含量都小于纳氏试剂法检测限 (0.026mg/L)。

表 3 不同进水流量下 EDI 去除总氮的效果

进水流量 (L/min)	电阻率 (MΩ·cm)	产品水 pH	出水总氮含量 (mg/L)
1.1	15.63	7.02	< 0.026
1.4	13.54	7.45	< 0.026
1.8	6.21	7.66	< 0.026

从表 3 中可以看出: 在不同进水流量时 EDI 对于低浓度总氮去除效果也很好, 产品水中总氮含量 < 0.026mg/L。

从以上的实验结果可以得出: EDI 对于总氮浓度从 80mg/L~208mg/L 的去除效果都是非常好, 尤其是对于进水总氮浓度达到 208mg/L, 经过调节 EDI 电流、进水流量、pH 等因素, 经过一级 EDI 的处理, 产品水中的总氮含量为 0.072mg/L, 远低于太空饮用水 < 0.5mg/L 的要求。

4 EDI 去除水中离子态铵的研究

4.1 实验部分

以 NH_4Cl 和混床出水 (电阻率在 $17.5\text{M}\Omega\cdot\text{cm} \sim 18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$, 出水中可以认为无铵离子存在) 配置含 NH_4Cl 浓度为 20mg/L、40mg/L、60mg/L、100mg/L 溶液作为 EDI 进水。其他步骤与 EDI 去除水中非离子态氮研究的方法雷同。(EDI 为 Electropure XL-100 浓室不循环和加盐, 浓室和极室流量是通过压力来调节的, 因而在研究 EDI 去除水中氮的实验中用压力来间接反映进水流量。)

由于进水为 NH_4Cl 溶液, 其电导率较高, 考虑到 EDI 电流限制的因素, 因而 EDI 进水 NH_4Cl 的浓度范围取 20mg/L~100mg/L。

在实验条件 NH_4Cl 的浓度范围内, EDI 产品水中的总氮浓度都低于 0.026mg/L (纳氏试剂法的检测限), 同时 EDI 进水中只有 NH_4Cl 没有其他的杂质, 因而可以采用产品水的电阻率来间接反映 (或表示) 产品水中总氮的浓度。

4.2 实验结果与讨论

4.2.1 电流对去除水中离子态铵的影响

进水压力 = 214kPa 产品水压力 = 25kPa 浓室进水压力 = 172kPa 极室进水压力 = 35kPa 产品水流量 = 1.6L/min, EDI 进水 NH_4Cl 浓度分别为 20mg/L、40mg/L、60mg/L 和 100mg/L 时, EDI 电流对去除水中离子态铵的影响, 见图 6 所示。

由图 6 中可以看出, EDI 进水 NH_4Cl 浓度为 20mg/L 和 40mg/L 时, EDI 开始电流升高, 产品水电阻率上升 (也就是产品水中 NH_4Cl 浓度降低), 但是电流增加到一定程度后, 产品水电阻率反而略有一点下降的趋势 (产品水中 NH_4Cl 浓度略有升高)。当进水中 NH_4Cl 浓度一定时, 低电流不足以把全部铵离子从 EDI 淡室都迁移到浓室, 因此产品水电阻率较低; 若电流过大, 也会引起 EDI 中离子反迁

移现象, 导致部分离子会从浓室迁移至淡室, 使得产品水电阻率下降。对 EDI 进水 NH_4Cl 浓度为 60mg/L 和 100mg/L 时, 随着 EDI 电流的增大, 产品水电阻率升高 (产品水中 NH_4Cl 浓度降低), 而且没有下降趋势; 主要因为实验进水中 NH_4Cl 的浓度较高, 即使 EDI 电流升高到最大的时候 (4.8A~5.0A), 电流还不足以把全部离子从淡室迁移到浓室, 因而 EDI 电流升高, 产品水电阻率升高。

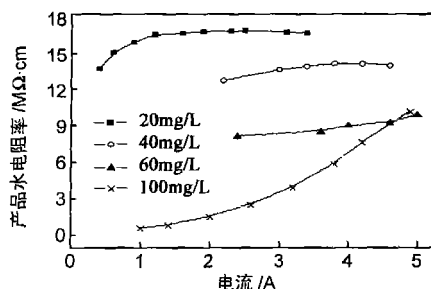


图 6 电流对去除水中离子态铵的影响

不同进水 NH_4Cl 浓度下 EDI 电流与最佳产品水电阻率的关系见表 4。

表 4 不同进水 NH_4Cl 浓度下电流与最佳产品水电阻的关系

进水 NH_4Cl 浓度 (mg/L)	20	40	60	100
进水电导率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	61	118	173	266
电流 (A)	2.5	3.8	5.0	5.0
进水流量 (L/min)	1.6	1.6	1.6	1.6
最高产品水电阻率 ($\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$)	16.81	14.10	12.84	10.13

从图 6 及表 4 中可得出, 进水中 NH_4Cl 浓度低, 产品水电阻率高, 产品水中 NH_4Cl 浓度就低。

4.2.2 淡室流量对去除水中离子态铵的影响

浓室进水压力 = 172kPa 极室进水压力 = 35kPa EDI 进水 NH_4Cl 浓度分别为 20mg/L (EDI 电流为 2.2A)、40mg/L (EDI 电流为 4.0A)、60mg/L (EDI 电流为 4.8A) 和 100mg/L (EDI 电流为 4.8A) 时, 淡室流量对去除水中离子态铵的影响见图 7。

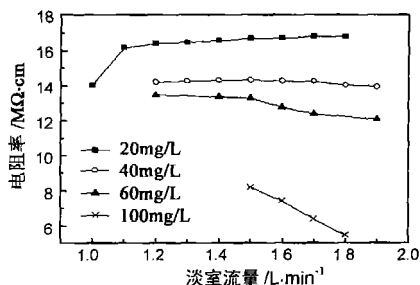


图 7 淡室流量对去除水中离子态铵的影响

从图 7 中可以看出, 在 EDI 进水 NH_4Cl 浓度为 20mg/L, EDI 电流为 2.2A 时, 产品水电阻率先快速升高, 随后趋于稳定并保持不变。当 EDI 进水 NH_4Cl 浓度为 40mg/L 时, 产品水电阻率随淡室流量的增加而基本保持不变。在

EDI进水 NH₄C l浓度比较低时(20mg/L和 40mg/L), 淡室进水流量变化时, EDI电流都足以使 EDI进水中的 NH₄C l从淡室迁移到浓室, 所以产品水电阻率分别都保持在 16 MΩ·cm ~ 16.5 MΩ·cm 和 14 MΩ·cm; 当 EDI进水 NH₄C l浓度为 60mg/L和 100mg/L时, 产品水电阻率随淡室流量的增加而降低, 特别是对 EDI进水 NH₄C l浓度为 100mg/L时最为明显. 淡室流量增加, 将导致一部分铵离子不能及时被去除就随淡室水流带出 EDI 因此产品水的电阻率下降.

4.2.3 浓室流量对去除水中离子态铵的影响

图 8为进水压力 = 214kPa 产品水压力 = 255kPa 极室进水压力 = 35kPa 产品水流量 = 1.6L/min, EDI进水 NH₄C l浓度为 20mg/L (EDI电流为 2.2A)、40mg/L (EDI电流为 4.0A)、60mg/L (EDI电流为 4.8A) 和 100mg/L (EDI电流为 4.8A)时, 浓室流量对去除水中离子态铵的影响见图 8

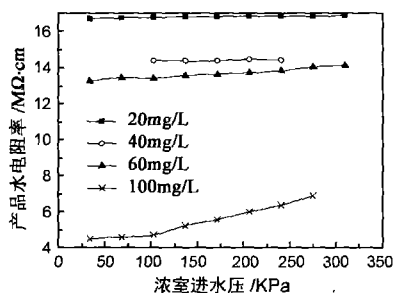


图 8 浓室进水压力 (流量) 对去除水中离子态铵的影响

从图 8中可以看出, EDI进水 NH₄C l浓度为 20mg/L、40mg/L、60mg/L时, 浓室进水压力 (流量) 变化对产品水电阻率基本不影响. 当 EDI进水 NH₄C l浓度为 100mg/L时, 浓室的进水压力 (流量) 升高, 产品水电阻率也升高, 其原因是: 当进水浓度较高时, 淡室中的离子迁移至浓室, 必然引起浓室的离子浓度增加得更高, 浓室进水压力升高, 流量也升高, 高浓度的铵离子更快被浓水流带出 EDI 从而避免了因浓室中的离子浓度过高而发生渗析现象 (即浓差扩散, 由于膜两侧的浓度差而发生离子透过膜的现象, 离子从浓室迁移到淡室).

5 结论

EDI对于非离子态氨 (总氨浓度范围 80mg/L ~ 208mg/L) 去除效果都是非常好, 进水氨浓度为 208mg/L, 经过一级 EDI的处理, 产品水中的总氨含量为 0.072mg/L, 远远低于太空用水 < 0.5mg/L 的要求. 对离子态铵也有很好去除效果, 对进水中 NH₄C l浓度为 20mg/L ~ 100mg/L, 产品水中铵浓度 < 0.026mg/L. 从电流、进水电导率、进水流量等影响因素来看, 电流增大, 有利于 EDI对氨 (或铵) 的去除, 增加淡室进水流量和 pH 不利于 EDI除氨 (或铵), 增加浓室流量对 EDI除铵影响不大.

参考文献:

- [1] Brian Hemon, Brian Herson, Hilda Zanapalidou, Ted Removal of weakly ionized species by EDI [J]. Ultrapure Water 1999, 12: 45-49.
- [2] Coralie Goffin, Jean Claude Calay. Use of continuous electroionization to reduce ammonia concentration in stream generators blow-down of PWR nuclear power plants [J]. Desalination, 2000, 132: 249-253.
- [3] 邵刚. 膜法水处理技术 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000.
- [4] Spiegel E F, Thompson P M, Hellen D J, Doan H V. Investigation of an electrodeionization system for the removal of low concentration of ammonium ions [J]. Desalination, 1999, 123: 85-92.
- [5] Ganzig G, Jha A D, Wood J H. Theory and practice of continuous electrodeionization [J]. Ultrapure Water, July/August 1997, 64-68.
- [6] Wang Jianyou, Wang Shichang, Jin Manrong. A study of the electrodeionization process high-purity water production with a RO/EDI system [J]. Desalination, 2000, 2: 665-668.
- [7] Rychen P, Abnso S, Alth P. High-purity water production with the latest modular electrodeionization technology [J]. Ultrapure Water, 1997, 40-46.
- [8] Emmanuel Dejean, Evgueni Laktionov, Jacqueline Sandeaux, Roger Sandeaux, Gerald Pourcelly, Claude Gavach. Electrodeionization with ion-exchange textile for the production of high resistivity water. Influence of the nature of the textile [J]. Desalination, 1997, 114: 165-173.
- [9] 王建友. 电去离子 (EDI) 高纯水新技术及其研究进展 [J]. 上海化工, 2000, 21: 15-19.
- [10] 王方. 电去离子 [J]. 净水技术. 膜科学与技术, 2001, 21 (2): 50-54.
- [11] Semmen M, J Dillon C D, Chris Rily. An evaluation of continuous electrodeionization as in-line process plating rinsewater recovery [J]. Environmental Progress, 2001, 20 (4): 251-266.
- [12] Nguyen V D, Neumeister H, Subklew G. Application of ion chromatography for the investigation of the anionic and cationic composition in high-purity water production. Fresenius [J]. Journal of Analytical Chemistry, 1999, 363: 783-788.

作者简介:

闻瑞梅 女, 1933年生, 现为同济大学电子信息学院教授、博士生导师. 四十年来一直在第一线长期从事水化学基础、水、气处理及表征技术以及环保治理及检测技术的研究. 先后获国家级、省部级各种科技奖 16次, 专利 23项, 发表论文 130余篇.

E-mail: ruimeiw@163.com; w ruime@ mail.tongji.edu.cn