

改性黑磷驱油剂的制备及其性能研究

付磊, 王磊, 何磊, 张鲁霞, 沈健

(江苏省生物功能材料创新中心, 江苏省生物材料重点实验室, 南京师范大学化学与材料科学学院, 江苏 南京 210023)

[摘要] 黑磷是一种性能优良的二维纳米材料, 本文以黑磷作为基体, 聚乙二醇(PEG)改性后接枝月桂酰胺丙基甜菜碱(LAPB)表面活性剂, 制备出磁性纳米驱油剂($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEG}@ \text{BP}-(\text{g}) \text{LAPB}$), 并对其进行表征以及室内驱替实验。结果表明, 该磁性纳米驱油剂比单纯的表面活性剂采收率提高了 5.4%, 具有更好的驱油性能。

[关键词] 黑磷, 表面活性剂, 驱油剂, 月桂酰胺丙基甜菜碱, 采收率

[中图分类号] TE357.9 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2020)03-0048-06

Preparation and Its Properties Research of Modified Black Phosphorus Oil Displacement Agent

Fu Lei, Wang Lei, He Lei, Zhang Luxia, Shen Jian

(Jiangsu Biological Functional Materials Innovation Center, Jiangsu Key Laboratory of Biological Materials, School of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

Abstract: Black phosphorus is a two-dimensional nanomaterial with excellent performance. In this paper, black phosphorus was used as the matrix and then grafted with lauramide propyl betaine (LAPB) surfactant after PEG modification to prepare magnetic oil-displacing nano-agent ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEG}@ \text{BP}-(\text{g}) \text{LAPB}$). The characterization and laboratory displacement experiments were carried out. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEG}@ \text{BP}-(\text{g}) \text{LAPB}$ increased oil recovery by 5.4% and had better oil-displacing performance than the LAPB surfactant alone.

Key words: black phosphorus, surfactant, oil-displacing agent, lauramide propyl betaine, oil recovery

黑磷是一种类似于石墨的波形层状结构晶体, 原子层间通过范德华力结合^[1], 易于被剥离成单层或少层的纳米薄片。黑磷最大优点就在于拥有带隙, 使其易于进行光探测, 这是石墨烯所不具备的特性。而且, 其带隙可通过在硅基板上堆叠的黑磷层数来做调节, 使其能吸收可见光范围以及通讯用红外线范围的波长^[2-3]。因其具有较高的比表面积、优异的电化学性质与良好的表面性能, 广泛应用于拉曼检测、生物医学、化学传感等领域^[4-5]。

现如今, 国内各大油田都以不同方式, 在不同程度上改良了三次采油工艺。复合驱、泡沫驱和微生物驱在油田领域得到了更广泛的应用, 纳米材料在三次驱油领域也取得了一定的成果。相比传统的化学驱油提高原油采收率技术, 改性的纳米粒子分散体系用于化学驱油具有良好的增产、增注效果^[6-8]。

基于此, 近年来磁性纳米材料被广泛应用于环境研究当中^[9-10]。当磁性体的尺寸达到较小的纳米级别时也就接近了其磁性、电性、光性的特征物理值, 此时纳米颗粒具超强磁性作用, 拥有记录、存储、识别和改性等功能, 能够通过外加磁场迅速实现纳米颗粒的回收和再次利用。磁性纳米可用于纳米机器人、智能流体、纳米示踪剂、纳米传感器等^[11-14]。应用于泡沫驱时, 纳米级别的磁性材料还具有优秀的稳泡性能^[15-16]。

本文利用黑磷为基体, 进行 PEG 改性后接枝包裹着壳聚糖的 Fe_3O_4 , 最后进行月桂酰胺丙基甜菜碱表面活性剂的接枝并赋予其磁性, 制备出新型磁性纳米驱油剂($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEG}@ \text{BP}-(\text{g}) \text{LAPB}$), 对其进行了材料表征和驱油性能测试。在室内驱油测试中, 对比单纯的 LAPB, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEG}@ \text{BP}-(\text{g}) \text{LAPB}$ 又提高采收率 5.4%。

收稿日期: 2020-06-09.

基金项目: 江苏省重点研发项目(现代农业)(BE2019391).

通讯作者: 沈健, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向: 生物医药材料及驱油剂. E-mail: jianshen_nj@163.com

1 实验部分

1.1 试剂与材料

黑磷粉末(BP,上海阿拉丁生化科技股份有限公司),聚乙二醇(PEG-2000,上海试剂四赫维化有限公司),四氧化三铁(Fe_3O_4 ,上海阿拉丁生化科技股份有限公司),壳聚糖(CS,北京百奥莱博科技有限公司),氨水($\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$,上海试剂四赫维化有限公司),月桂酰胺丙基甜菜碱(LAPB,广州中海化工股份有限公司),以上试剂均为分析纯(AR),测试原油与油田水均来自新疆油田。

1.2 仪器

分析天平(SECURA224-1CN,德国赛多利斯集团),离心机(7780,日本久保田公司),超声机(DH-200,南京大卫仪器设备有限公司),冷冻干燥机(FD-A10N-50,南京大卫仪器设备有限公司),电动机械搅拌器(IKARW 16,北京宏昌信科技有限公司),表面张力仪(JYW-200B,河北德科机械科技有限公司),界面张力仪(KRUSS,济南特米进出口有限公司)。

1.3 材料制备

1.3.1 PEG@BP 的制备

称取 0.2 g 的聚乙二醇和 0.1 g 的黑磷粉末溶于 100 mL 的去离子水中,将混合溶液超声 30 min 后遮光鼓泡剧烈搅拌反应 4 h。之后将制得溶液于 8 000 r/min 离心 20 min,去除多余的聚乙二醇,去离子水清洗两遍。真空冷冻,干燥,密封保存。

1.3.2 Fe_3O_4 /CS 的制备

将 0.5 g 的 Fe_3O_4 和 0.5 g 壳聚糖分别超声 2 h,混合溶入三口烧瓶。40 ℃ 搅拌 15 min 得到均匀溶液后,滴加 28% $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 将溶液 pH 值调整为 11~12。在氩气保护下,于 80 ℃ 连续搅拌 2 h,生成的黑色产物回流。用磁铁吸附 Fe_3O_4 /CS 并除去上清液,分离出的 Fe_3O_4 /CS 用蒸馏水多次洗涤,于 80 ℃ 烘干 4 h,得到的 Fe_3O_4 /CS 在 100 mL 去离子水中超声处理 2 h,制备得 Fe_3O_4 /CS 溶液。

1.3.3 Fe_3O_4 /PEG@BP-(g)LAPB 的制备

将制得的 PEG@BP 和 Fe_3O_4 /CS 在 45 ℃ 下超声 30 min,加入 0.5 g LAPB,然后在 45 ℃ 下搅拌 4 h。通过 5 000 rpm 离心分离收集制备的 Fe_3O_4 /PEG@BP-(g)LAPB,用去离子水清洗 3 次,并再分散于 100 mL 去离子水中,制得 Fe_3O_4 /PEG@BP-(g)LAPB 溶液。

1.4 表征

采用 Jeol 2100F 型(日本)透射电子显微镜对 BP, Fe_3O_4 /PEG@BP-(g)LAPB 的形貌进行了测试;使用 Nexus 670 型(美国)红外光谱仪对其结构进行了测试;取 BP, Fe_3O_4 /PEG@BP-(g)LAPB 样品粉末用 Ultima IV 型(德国)X 射线衍射仪对其晶型进行了测试,扫描范围 2θ : $5^\circ \sim 80^\circ$ 。

1.5 驱油性能测试

1.5.1 乳化实验

取 0.1%, 0.2%, 0.3%, 0.4%, 0.5% 的 LAPB 和 Fe_3O_4 /PEG@BP-(g)LAPB 加入离子水(50 mL)和白油(50 mL)混合溶液。用 IKARW 16 型电动机械搅拌器在 1 500 r/min 下搅拌 2 min,放置 2 h 后计算乳液体积占总体积的百分比。

1.5.2 抗吸附实验

将粒径范围在 0.1 nm~0.7 nm 的石英砂用蒸馏水清洗并在 105 ℃ 下烘干,以固液比质量分数 1:3 加入至乳化溶液中,放置 2 h 后,计算乳液体积占总体积的百分比。

实验试片使用型号为 N 80,试片的失重评价参照 SY/T 5273—2000《油田采出水用缓蚀剂性能评价方法》,腐蚀产物的清除、清洗参考 ISO 8407—2009《金属和合金的腐蚀腐蚀试样上腐蚀产物的清除》。

1.5.3 腐蚀试验

实验试片使用型号为 N 80,试片的失重评价参照 SY/T 5273—2000《油田采出水用缓蚀剂性能评价方法》,腐蚀产物的清除、清洗参考 ISO 8407—2009《金属和合金的腐蚀腐蚀试样上腐蚀产物的清除》。

1.5.4 表面张力实验

以 LAPB 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEG}@ \text{BP}-(\text{g})$ LAPB 为驱油剂,分别与油田水配制驱替液,浓度分别为 5×10^{-3} 、 1×10^{-3} 、 5×10^{-4} 、 1×10^{-4} 、 5×10^{-5} 、 1×10^{-5} 、 5×10^{-6} 、 1×10^{-6} g/L,使用 JYW-200B 型表面张力仪进行表面张力测定,每个浓度测 3 次取平均值.

1.5.5 界面张力实验

以 LAPB 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEG}@ \text{BP}-(\text{g})$ LAPB 为驱油剂,分别与油田水配制浓度为 0.3%(质量分数)的溶液,使用 KRUSS 型界面张力仪测试,选择新疆原油作为目标原油(与后面的驱替油相一致),测试温度为 50 ℃.

1.6 室内驱油实验

表 1 岩心和油藏数据
Table 1 Core and reservoir data

长度/cm	直径/cm	干重/g	湿重/g	孔隙体积/ cm^3	孔隙度/%	水相渗透率/ $(10^{-3} \mu\text{m}^2)$	含油饱和度/%
20.5	4.01	461.2	517.5	56.2	24.7	31.1	63.2

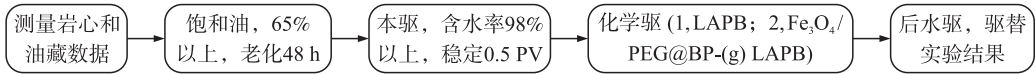


图 1 驱替流程图
Fig. 1 Flow chart of displacement

2 结果与讨论

2.1 TEM 分析

图 2 为 BP 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEG}@ \text{BP}-(\text{g})$ LAPB 的 TEM 图,可以看出,黑磷纳米片薄而透明,具有良好的片层结构,为 1~3 层,大小约为 400 nm(图 2(a),图 2(b)). 在 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEG}@ \text{BP}-(\text{g})$ LAPB TEM 图中可以看到分布均匀的黑色球状颗粒,这是负载的 Fe_3O_4 粒子(图 2(c)),但是 Fe_3O_4 颗粒较模糊,似覆盖有透明包覆层,这是由于高分子 PEG 修饰了 BP 表面,同时接枝了表面活性剂所致,放大 Fe_3O_4 之后可以看出,其具有较好的晶型结构,粒径约为 1 nm(图 2(d)).

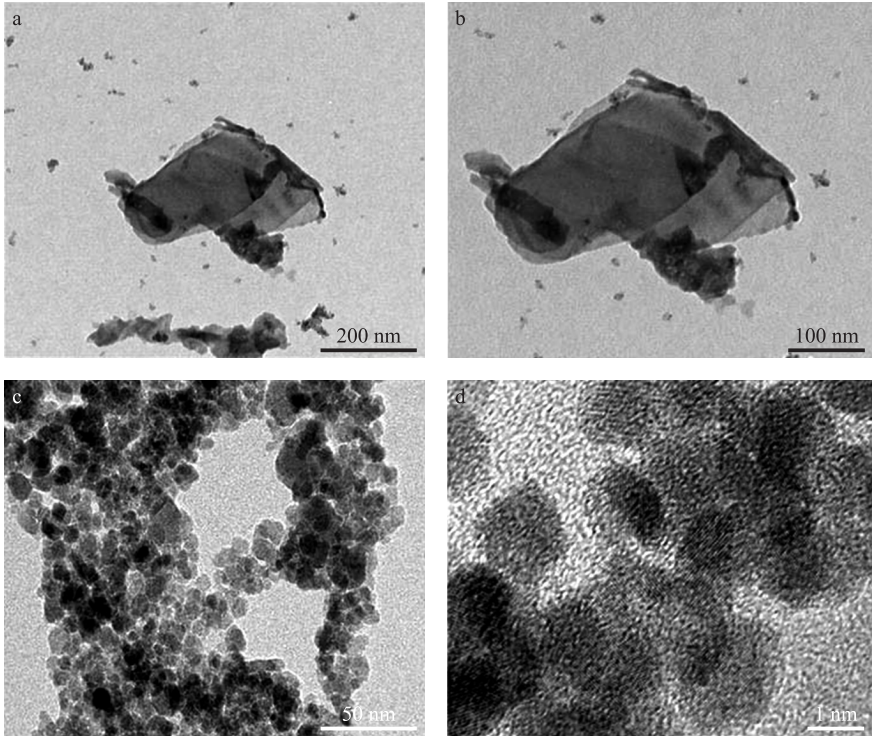


图 2 BP 放大 20.0k 倍(a)和 30.0k 倍(b)的 TEM 图; $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEG}@ \text{BP}-(\text{g})$ LAPB 放大 100.0k 倍(c)和 600.0k 倍(d)的 TEM 图
Fig. 2 BP TEM images magnified by 20.0k times(a)and 30.0k times(b) ; $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEG}@ \text{BP}-(\text{g})$ LAPB TEM images magnified by 100.0k(c)and 600.0k(d)

2.2 FT-IR 分析

图3为BP和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEG}@BP-(g)$ LAPB的红外谱图,由图可以看出,BP粉末本身不吸收红外光.而与BP相比, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEG}@BP-(g)$ LAPB拥有大量的红外吸收峰.其中, 3443 cm^{-1} 处较强的红外吸收峰是 $-\text{OH}$ 伸缩振动引起的,在 2921 cm^{-1} 和 2868 cm^{-1} 处的红外吸收峰是接枝的PEG中 $-\text{CH}_2-$ 伸缩振动引起的,在 1622 cm^{-1} 处的红外吸收峰是壳聚糖中 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动引起的,在 1375 cm^{-1} 是壳聚糖中 $=\text{CH}_2$ 的弯曲振动吸收峰,在 1049 cm^{-1} 处的红外吸收峰是 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ 伸缩振动引起的, 588 cm^{-1} 处的是 Fe_3O_4 中 $\text{Fe}-\text{O}$ 的振动峰.

2.3 XRD 分析

图4为BP和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEG}@BP-(g)$ LAPB的XRD图,可以看出 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEG}@BP-(g)$ LAPB在 2θ 为 35° 、 43° 、 57° 、 62° 出现明显的衍射峰,分别与 Fe_3O_4 的(311)、(400)、(422)和(440)面的特征衍射峰对应(Fe_3O_4 标准卡片Jade#65-3107).

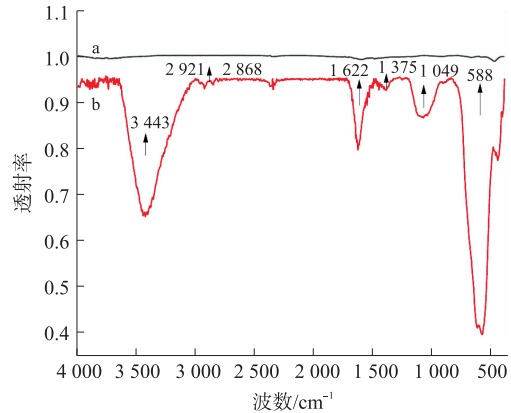


图3 (a)BP和(b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEG}@BP-(g)$ LAPB的FT-IR图

Fig. 3 FT-IR of (a) BP and (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEG}@BP-(g)$ LAPB

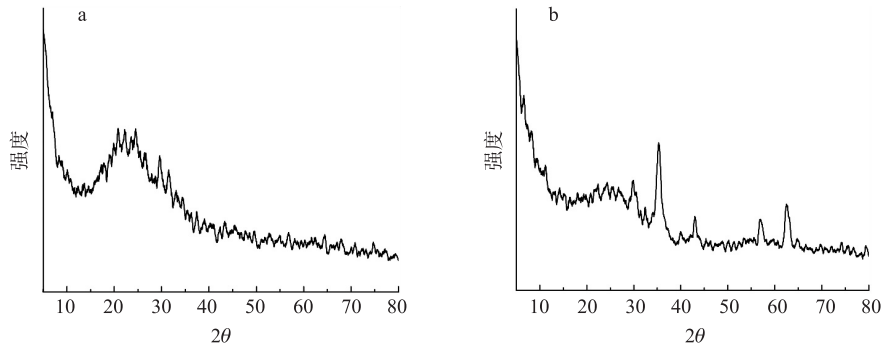


图4 (a)BP和(b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEG}@BP-(g)$ LAPB的XRD图

Fig. 4 XRD of (a) BP and (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEG}@BP-(g)$ LAPB

2.4 乳化和抗吸附实验与讨论

图5可以看出, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEG}@BP-(g)$ LAPB对比LAPB具有更好的乳化性能,两者的乳化能力都随浓度的增加而增加,但在0.3% (质量浓度)后增长幅度降低,考虑到开采成本,选择0.3% (质量浓度) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEG}@BP-(g)$ LAPB的加入量.除此之外,加入石英砂对各浓度的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEG}@BP-(g)$ LAPB的乳化性能影响都较小,由此可见 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEG}@BP-(g)$ LAPB具有较好的抗吸附性能.

2.5 腐蚀实验结果与讨论

图6为测试试片的失重曲线,其腐蚀速率计算公式如式(1):

$$r_{\text{corr}} = 8.76 \times 10^4 \times (m_0 - m_1) / (s \times t \times \rho). \quad (1)$$

表面积计算式如式(2):

$$S = (L \times a + a \times b + L \times b) \times 2 - 2\pi r^2 + 2\pi r b, \quad (2)$$

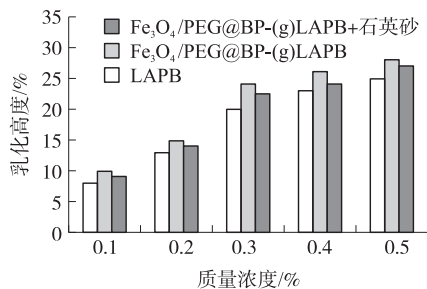


图5 乳化和抗吸附性能图

Fig. 5 Emulsification and anti-adsorption properties

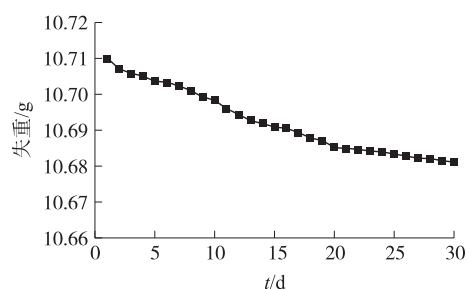


图6 腐蚀时间与失重关系图

Fig. 6 Relationship between corrosion time and weightlessness

式中, r_{corr} 为腐蚀速率, mm/a; m_0 和 m_1 分别为试验前后挂片质量, g; ρ 为挂片密度, g/cm³; S 为挂片表面积, cm²; t 为试验时间, h.

本实验实测的 $L=5\text{ cm}$, $a=1\text{ cm}$, $b=0.3\text{ cm}$, 圆孔半径 $r=0.3\text{ cm}$; $S=12.28\text{ cm}^2$, 密度为: 7.85 g/cm^3 .

由上式计算得 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEG}@ \text{BP}-(\text{g}) \text{LAPB}$ 体系的 $r_{\text{corr}}=0.036\text{ 6 mm/a}$ 小于行业标准值 0.076 .

2.6 表面张力实验结果与讨论

图 7 为分别加入 0.3% (质量浓度) BP 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEG}@ \text{BP}-(\text{g}) \text{LAPB}$ 的表面张力图, 由上述测试结果可以得到, LAPB 的驱替液临界胶束浓度为 $1.82\times 10^{-4}\text{ g/L}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEG}@ \text{BP}-(\text{g}) \text{LAPB}$ 配置的驱替液临界胶束浓度为 $1.45\times 10^{-4}\text{ g/L}$, 有效地降低了临界胶束浓度, 减少了驱替剂的使用量.

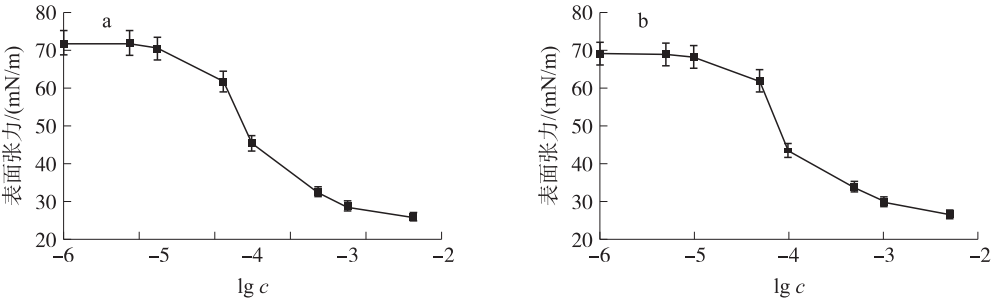


图 7 (a)BP 和 (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEG}@ \text{BP}-(\text{g}) \text{LAPB}$ 的表面张力图

Fig. 7 Surface tension diagram of (a) BP and (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEG}@ \text{BP}-(\text{g}) \text{LAPB}$

2.7 界面张力实验结果与讨论

图 8 为加入 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEG}@ \text{BP}-(\text{g}) \text{LAPB}$ 配制的驱替液所测得的界面张力, 可知界面张力值为 $2.1\times 10^{-2}\text{ N/m}$, 达到 10^{-2} 数量级, 能够满足油田现场应用中化学驱界面张力小于 0.1 N/m 的要求.

2.8 驱油实验结果与讨论

LAPB 具有抗盐、抗高温的性能, 可以有效地降低油水间的界面张力, 对于高矿化度, 高温的油藏体现出良好的界面、乳化性能^[17-18]. 刘蕾等^[19]采用中石油勘探研究院研发的新型无碱甜菜碱表面活性剂, 选取北三区的天然岩心进行驱油实验, 和单一水驱对比, 平均提高采收率 13.1%. Cui 等^[20]制备了二十二烷基甲基羧基甜菜碱复合驱, 在不加任何碱性剂和中性电解质的情况下, 提高了 18% 的石油采收率.

图 9 是分别加入 LAPB 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEG}@ \text{BP}-(\text{g}) \text{LAPB}$ 的提高采收率数据图, 加入量均为 0.3% (质量浓度). 可知看出, 水驱提高石油采收率约 50%, 使用 LAPB 作为驱替剂在化学驱过程中提高了 8%, 而使用 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEG}@ \text{BP}-(\text{g}) \text{LAPB}$ 作为驱替剂在化学驱过程中提高了 12.3%. 在整个驱替过程中, 相比 LAPB 驱替剂, 采用 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEG}@ \text{BP}-(\text{g}) \text{LAPB}$ 驱油采收率提高了 5.4%, 达到了 65.9%. 可见 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEG}@ \text{BP}-(\text{g}) \text{LAPB}$ 具有较好的驱油性能.

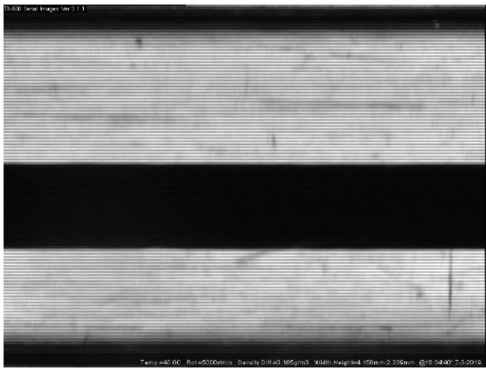


图 8 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEG}@ \text{BP}-(\text{g}) \text{LAPB}$ 的界面张力图

Fig. 8 Interface tension diagram of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEG}@ \text{BP}-(\text{g}) \text{LAPB}$

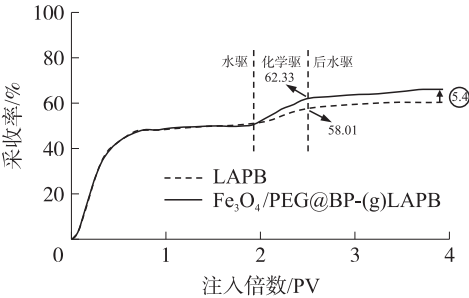


图 9 提高采收率数据图

Fig. 9 Enhanced oil recovery data graph

3 结论

本文以黑磷为基体,进行 PEG 改性后接枝包裹着壳聚糖的 Fe_3O_4 ,最后进行月桂酰胺丙基甜菜碱表面活性剂的接枝并赋予其磁性,制备出新型磁性纳米驱油剂($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEG}@ \text{BP}-(\text{g})\text{LAPB}$)。该材料具有较好的乳化性能和抗吸附性能,能将表面张力降至 $1.45 \times 10^{-4} \text{ g/L}$,同时能够满足油田现场应用中化学驱界面张力小于 0.1 N/m 的要求。在室内驱油测试中,对比单纯的 LAPB, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PEG}@ \text{BP}-(\text{g})\text{LAPB}$ 能够再次提高采收率 5.4%。

[参考文献]

- [1] 蒋冲,李耳士,魏节敏,等. 黑磷的特性、制备与应用研究进展[J]. 电子元件与材料,2019,38(9):13-21.
- [2] CHEN X, PONRAJ J S, FAN D, et al. An overview of the optical properties and applications of black phosphorus[J]. Nanoscale, 2020, 12(6):3513-3534.
- [3] 张丹丹,袁振洲,张国庆,等. 黑磷的制备及表征研究[J]. 化学学报,2018,76(7):537-542.
- [4] HAN F W, YU B R, ZHAO C X. Tunable optical conductivities of ultrathin black phosphorus film in the visible to mid-infrared regime[J]. AIP Advances, 2020, 10(4):045014.
- [5] 张大庆,张亮,魏御弟,等. 黑磷纳米片的制备及其在生物医学和传感方面的应用[J]. 江苏师范大学学报(自然科学版),2019,37(1):74-78.
- [6] XU R, MA J, ZHOU R, et al. Black phosphorus nanoflakes/polyimide composite films with excellent dielectric and mechanical properties[J]. Journal of materials science: materials in electronics, 2020, 31(4):3303-3311.
- [7] MASJEDI A, ASKARIZADEH E, BANIYAGHOOB S. Magnetic nanoparticles surface-modified with tridentate ligands for removal of heavy metal ions from water[J]. Materials chemistry and physics, 2020, 249:122917.
- [8] 郭小哲,韩文磊,牛慧珍,等. 基于专利分析的纳米采油技术发展趋势[J]. 石油科技论坛,2017(3):36-44.
- [9] 郑磊,李忠海,黎继烈. 磁性纳米材料的制备及其应用研究进展[J]. 食品与机械,2013(1):260-263.
- [10] 李菲,吴昊成,李一峻,等. 功能化磁性纳米材料在样品前处理中的应用研究进展[J]. 色谱,2020,38(1):2-13.
- [11] 李谦定,王甜甜,孟祖超,等. $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2/\text{P}(\text{MA}-\text{AM})$ 复合微球调剖剂的制备及性能研究[J]. 现代化工,2015, 35(12):67-70.
- [12] 冯晓羽,侯吉瑞,程婷婷,等. 油酸改性纳米 TiO_2 的制备及其驱油性能评价[J]. 油田化学,2019(2):280-285.
- [13] BHUSHAN B. Frontiers in nanotribology: magnetic storage, bio/nanotechnology, cosmetics, and bioinspiration[J]. Journal of colloid and interface science, 2020, 577:127-162.
- [14] 孙敏莉,张柏根. 纳米技术在生物医学领域中的应用及前景[J]. 岭南现代临床外科,2001(3):133-136.
- [15] 王鹏,李兆敏,李杨,等. 复合体系 CO_2 泡沫驱油性能实验研究[J]. 西安石油大学学报(自然科学版),2016,31(6):72-79.
- [16] LI Q, PRIGIOBBE V. Modeling nanoparticle transport in porous media in the presence of a foam[J]. Transport in porous media, 2019, 131(1):269-288.
- [17] QIAO W, CUI Y, ZHU Y, et al. Dynamic interfacial tension behaviors between guerbet betaine surfactants solution and daqing crude oil[J]. Fuel, 2012, 102:746-750.
- [18] 张帆,张群,周朝辉,等. 耐温抗盐甜菜碱表面活性剂的表征及性能研究[J]. 油田化学,2011(4):75-78.
- [19] 刘蕾,杜朝锋,王丽莉,等. 甜菜碱表面活性剂对低渗透高矿化度油藏的适应性评价[J]. 石油化工应用,2015,34(2):98-100.
- [20] CUI Z, DU X, PEI X, et al. Synthesis of didodecylmethylcarboxyl betaine and its application in surfactant-polymer flooding[J]. Journal of surfactants and detergents, 2012, 15(6):685-694.

[责任编辑:顾晓天]