



若干扩散模型及在放射性资源 采集与迁移建模中的应用

■ 张 文 王泽文 著



WUHAN UNIVERSITY PRESS

武汉大学出版社

课题研究受以下项目资助：

国家自然科学基金（11861007, 11761007, 11661004）

江西省主要学科学术与技术带头人资助计划（20172BCB22019）

江西省高校科技落地计划（KJLD14051）

江西省教育厅科技研究项目（GJJ160564）

东华理工大学博士科研启动基金（DHBK2017148）

东华理工大学科学计算与最优化科技创新团队项目

若干扩散模型及在放射性资源 采集与迁移建模中的应用

■ 张 文 王泽文 著



WUHAN UNIVERSITY PRESS

武汉大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

若干扩散模型及在放射性资源采集与迁移建模中的应用/张文,王泽文著.—武汉:武汉大学出版社,2020.12

ISBN 978-7-307-21865-9

I.若… II.①张… ②王… III.数学模型—研究 IV.O141.4

中国版本图书馆CIP数据核字(2020)第207616号

责任编辑:王 荣 责任校对:汪欣怡 整体设计:韩闻锦

出版发行:武汉大学出版社 (430072 武昌 珞珈山)

(电子邮箱: cbs22@whu.edu.cn 网址: www.wdp.com.cn)

印刷:武汉邮科印务有限公司

开本:787×1092 1/16 印张:8.75 字数:205千字 插页:1

版次:2020年12月第1版 2020年12月第1次印刷

ISBN 978-7-307-21865-9 定价:36.00元

版权所有,不得翻印;凡购我社的图书,如有质量问题,请与当地图书销售部门联系调换。

前 言

许多自然现象的规律可由偏微分方程(组)来表达,如运动规律、生物种群繁衍等,而这些现象的一些深层次性质也可通过数学推理从偏微分方程(组)中导出.相比于文字表达,偏微分方程(组)的表达方式具有更强的优越性,更能揭示自然现象的本质.例如,Maxwell 方程揭示了电磁相互作用的统一性,Weinberg-Salam 方程刻画了弱电相互作用统一理论.简单地说,偏微分方程(组)就是包含未知函数偏导数的一个(组)关系式.

扩散方程,作为偏微分方程的典型代表,常用来描述扩散、传导或渗透等物理现象、反映物质随时间变化的物理过程,如热能的扩散、流体中污染物的扩散、核素迁移、生物种群繁衍与迁移、金融产品的期权定价等模型问题.扩散方程在环境科学、能源开发、流体力学和电子科学等众多领域都有广泛应用,对其的研究在理论和生产实际方面都有着非常重要的意义.

本书围绕实际应用所涉及的扩散方程模型、在放射性资源采集与迁移建模参数识别反问题以及自由边界问题展开讨论,主要内容为以下三个方面:针对铀矿微生物堆浸背景,讨论了铀矿堆浸扩散模型以及参数反演问题;针对孔隙与单裂隙双重介质中核素迁移背景,讨论了双重介质中核素迁移扩散模型及反问题;针对“薄”预混火焰燃烧和相位分离背景,分别讨论了热-扩散燃烧模型和高阶广义 Cahn-Hilliard 方程等自由边界问题,并进行了数值模拟.

本书是作者部分研究工作的总结,其中王泽文参与了关于参数反演问题的研究工作.本书可作为相关专业高年级本科生、研究生和研究人员的参考书.

本书关于自由边界问题的研究得到了 Claude-Michel Brauner 教授和邱建贤教授的指导、鼓励和帮助,感谢法国普瓦捷大学的 Alain Miranville 教授和法国拉罗谢尔大学的 Laurence Cherfils 教授在科研上给予的关心和帮助,感谢上海财经大学、浙江理工大学徐定华教授在本书写作过程中给予的细致的指导与帮助.

本书的研究工作得到了东华理工大学理学院、科技处等部门及相关领导的大力支持和帮助,得到了国家自然科学基金(11861007, 11761007, 11661004)、江西省主要学科学术与技术带头人资助计划(20172BCB22019)、江西省高校科技落地计划(KJLD14051)、江西省教育厅科技研究项目(GJJ160564)、东华理工大学博士科研启动基金(DHBK2017148)、东华理工大学科学计算与最优化科技创新团队等项目的资助,在此一并致谢!

感谢武汉大学出版社编辑老师的帮助.

由于作者水平和时间有限,书中疏漏之处在所难免,恳请读者批评指正.

作者
2020 年 8 月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 扩散现象及模型	1
1.2 参数识别反问题	3
1.3 自由边界问题简介	4
1.4 研究内容	5
第 2 章 铀矿堆浸中的扩散模型与参数反演	7
2.1 微生物铀矿堆浸简介	7
2.2 正问题及其数值算法	7
2.3 反问题及其数值求解	12
2.4 数值算例	14
2.5 小结	17
第 3 章 孔隙-裂隙双重介质中核素扩散迁移反演问题	18
3.1 核素迁移问题简介	18
3.2 核素迁移的耦合模型	19
3.3 正问题的求解	20
3.4 反问题的描述及求解	23
第 4 章 扩散燃烧问题中双自由界面燃烧模型	25
4.1 自由边界问题的典型例子	25
4.2 一维燃烧问题的求解思路	26
4.3 着火温度的燃烧模型	29
4.4 自由边界问题	30
4.5 一维平面行波解	31
4.6 平面行波解扰动模型	33
4.7 完全非线性模型的推导	36
第 5 章 燃烧模型的线性稳定性分析与数值模拟	45
5.1 线性化的方程组	45
5.2 线性系统的数值模拟	52

5.3 非线性系统的数值模拟	57
第 6 章 高阶广义 Cahn-Hilliard 方程稳定性分析	72
6.1 Cahn-Hilliard 方程的研究背景	72
6.2 高阶广义 Cahn-Hilliard 方程问题的设置	76
6.3 先验估计	79
6.4 耗散半群	83
第 7 章 两类高阶 Cahn-Hilliard 方程的数值模拟	86
7.1 高阶广义 Cahn-Hilliard 方程的数值模拟	86
7.2 高阶 Cahn-Hilliard 方程双曲松弛形式的数值模拟	93
第 8 章 总结	101
附录	103
附录 A 谱理论相关结论与高精度算法	103
附录 B Sobolev 空间与吸引子相关结论	106
附录 C 一维行波解的常用关系	116
附录 D 积分公式的推导	118
参考文献	120

第 1 章 绪 论

扩散方程是描述扩散现象中物质密度变化的一类偏微分方程. 该物质密度变化量一般受时间和空间位置影响, 故可将它表述为空间位置 (x, y, z) 和时间 t 函数. 例如, 设空间中某区域的温度分布为 $u = u(t, x, y, z)$, 在物体内部不具有热源的情况下, 其温度分布 $u(t, x, y, z)$ 满足:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = a^2 \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right), \quad a > 0, \quad (1.1)$$

式中, $a^2 = k/Q$, k 为传热系数, Q 为热容量. 由于该方程来自传热现象, 故也称方程 (1.1) 为热传导方程.

当 $u = u(t, x, y, z)$ 表示溶解物在溶液中的密度时, 密度分布同样满足方程 (1.1), 所以方程 (1.1) 又称为扩散方程. 从概念上来说, 扩散方程所指一般比热传导方程所指更广. 接下来, 我们从几个具体现象简单了解一下扩散方程.

1.1 扩散现象及模型

1.1.1 半导体内的杂质迁移

热扩散是微观粒子极为普遍的现象, 是微观粒子做无规则热运动的统计结果, 宏观上表现为粒子由浓度较高的区域向浓度较低的区域运动. 半导体晶片掺杂正是利用热扩散原理, 将所需要的杂质加入半导体晶片内, 使其在晶片中的数量和分布符合预定的要求.

以一维为例. 设 J 为杂质粒子流密度, 它定义为单位面积、单位时间内通过的粒子个数; D 为扩散系数. 则粒子流密度与粒子浓度 N 的梯度成正比, 即满足 Fick 第一定律:

$$J = -D \frac{\partial N(t, x)}{\partial x}. \quad (1.2)$$

又由于粒子扩散时满足质量守恒, 即

$$\frac{\partial N(t, x)}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x}. \quad (1.3)$$

于是, 得出半导体晶片掺杂的扩散方程为

$$\frac{\partial N(t, x)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N(t, x)}{\partial x^2}. \quad (1.4)$$

1.1.2 流体中污染物的扩散

流体中污染物的扩散表现为流体中污染物在流体内从某处转移至另一处的过程. 通

常，扩散过程一般具有两种基本方式：分子扩散与对流扩散。在静止的流体或垂直于浓度梯度方向做层流运动的流体扩散，本质上由微观分子的不规则运动引起，称为分子扩散，满足方程(1.1)。对于一维情形，即满足

$$\frac{\partial u(t, x)}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2 u(t, x)}{\partial x^2}, \quad a > 0. \quad (1.5)$$

流体做宏观对流运动时由于存在浓度差引起的质量传递称为对流扩散，满足对流扩散方程

$$\frac{\partial u(t, x)}{\partial t} = -a \frac{\partial u(t, x)}{\partial x}, \quad a > 0. \quad (1.6)$$

1.1.3 燃烧过程中的组分扩散

燃烧，作为热物理四大过程(流动、传热、传质、燃烧)之一，体现了能量与物质的传递过程。燃烧的热量传递方式为热传导、热对流、热辐射等。

根据燃料和氧化剂的混合模式，燃烧通常分为预混燃烧和扩散燃烧两大类。预混燃烧是指燃料和氧化剂充分混合后发生的燃烧现象，二者由未燃区同向扩散至反应区，具有火焰传播的特征；扩散燃烧则是指燃料和氧化剂未充分混合，通过相向的扩散在火焰中发生反应的现象，其反应率取决于燃料和氧化剂的混合速率。

燃烧涉及多组分气体流动、传热传质以及化学反应等一系列过程，而化学反应动力学中大量不同速率的基元反应导致多维、瞬变流场的强烈非线性将使得燃烧问题十分复杂。

化学反应的时间尺度远小于流动和组分扩散的时间尺度，并且化学反应速率对温度极为敏感，因此化学反应往往受限于狭窄区域内，反应区只占据预混火焰中很小的部分，更大的范围则是反应物扩散及预热区，并且伴随了黏性耗散作用。

一般而言，化学反应气体的运动常用可压缩辐射反应气体的多维燃烧模型来描述，该模型由 Navier-Stokes 方程组(质量、动量、能量守恒关系式)和化学组分控制方程耦合而成^[1-2]，即

$$\begin{cases} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{U}) = 0, \\ \frac{\partial \rho \mathbf{U}}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{U} \otimes \mathbf{U}) + \nabla P = \operatorname{div}(S), \\ \frac{\partial \rho e}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho e \mathbf{U}) + \operatorname{div}(Q) = S: \nabla \mathbf{U} - P \operatorname{div}(\mathbf{U}) + k\lambda \phi \rho Z, \\ \frac{\partial \rho Z}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{U} Z) - \operatorname{div}(F) = -k\phi \rho Z. \end{cases} \quad (1.7)$$

式中， ρ ， \mathbf{U} ， Z ， P ， e 分别表示流体的密度、速度、反应质量百分浓度、压力、内能； S 表示流体阻力的黏性拉力张量； $S: \nabla \mathbf{U}$ 表示机械能到热能的耗散。热流辐射 Q 满足 Fourier 定律，反映函数 ϕ 遵循一阶 Arrhenius 定律。

1.1.4 金融产品的期权定价

期权定价理论、投资组合理论、资本资产定价理论、市场有效性理论及代理问题，构

成了现代金融学的五大理论模块^[3].

20 世纪 70 年代初, 哈佛商学院教授 Robert Merton、斯坦福大学教授 Myron Scholes、麻省理工学院教授 Fischer Black 提出了 Black-Scholes-Merton 期权定价模型, 是现代金融产品定价的核心, 为包括股票、债券、货币、商品在内的新兴衍生金融市场中各种以市场价格变动定价的衍生金融工具的合理定价奠定了基础, 并因此获得第 29 届诺贝尔经济学奖, 瑞典皇家科学协会赞誉他们在期权定价方面的研究成果将是今后 25 年经济科学中的最杰出贡献.

Black-Scholes-Merton 期权定价模型是现代金融的基础, 本质上是一个二阶线性抛物型方程

$$\frac{\partial f}{\partial t} + rS \frac{\partial f}{\partial S} + \frac{1}{2} \sigma^2 S^2 \frac{\partial^2 f}{\partial S^2} = rf, \quad (1.8)$$

为期权定价提供了创新的思路以及独特的定价结果.

通常, 由给定的方程、定解区域以及相应的初边值条件来确定方程的解, 称为偏微分方程(正问题)定解问题的求解过程. 然而, 除了某些特殊情况之外, 满足定解问题简洁实用的公式解往往难以得到, 因此, 构造所谓的近似解(或称数值解), 则成为理所当然的选择之一. 随着电子计算机的诞生以及各种科学理论、工程技术的快速发展, 偏微分方程数值解法的研究已经取得了非常丰富的研究成果, 发展出了很多数值方法, 例如: 有限差分方法、有限体积方法、有限元方法、配置方法、谱方法等.

1.2 参数识别反问题

自 20 世纪 60 年代以来, 在地球物理、生命科学、材料科学、遥感技术、模式识别、信号(图像)处理、工业控制乃至经济决策、流体力学等众多的科学技术领域中, 都提出了“由效果、表现、输出反求原因、原象、输入”等问题, 统称为“数学反问题”. 由于此类问题有着广泛而重要的应用背景, 很大程度上受众多学科与工程技术领域应用产生的迫切需求所驱动, 其理论又具有鲜明的新颖性与挑战性, 因而吸引了国内外许多学者从事该项科学研究. 数学物理反问题已发展成为具有交叉科学的计算数学、应用数学和系统科学中的一个热门学科方向^[4].

近年来, 随着现代科学技术的不断发展, 在数值天气预报^[5]、材料无损检测^[6]、波场逆散射^[7,8]、图像处理^[9,10]和生物医学成像^[11]等领域出现了大量由偏微分方程模型描述的参数识别问题, 它们一般属于偏微分方程反问题研究范畴, 具有反问题研究典型的不适定性, 故也称参数识别反问题. 关于数学物理问题的适定性, 1923 年法国数学家 Hadamard^[12]提出: 一个数学物理问题若存在唯一的解, 且连续依赖于输入数据, 那么就称该问题是适定的, 否则称该问题为不适定的. 显然, 问题解的存在性和唯一性都与解的定义(解空间的大小)有关系, 而解对输入数据的连续依赖性还取决于解和输入数据的度量方式, 即问题的拓扑度量^[13].

反问题是相对于正问题而言的, 根据斯坦福大学数学家 J. B. Keller^[14]的提法: 一对问题是互逆的, 如果一个问题的构成(已知数据)需要另一个问题解的(部分)信息, 则称其

中一个问题为正问题, 另一个则为反问题. 例如, 各类积分变换及其反演互为反问题. 若用系统论的语言加以简单阐述, 则正问题对应于根据输入数据和模型来确定输出结果, 而反问题是由部分的输出结果来重构系统中的某些参数或结构特征. 反问题的提出常常来源于自然科学与工程技术各领域中的实际需求. 例如, 对于一个给定的二次多项式

$$q_2(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2, \quad (1.9)$$

当已知系数 a_0, a_1, a_2 时, 求解 $q_2(x_i), \forall x_i \in \mathbb{R}$ 的过程往往看成正问题; 反问题就是 Lagrange 插值问题, 即对于给定的 3 对测量数据 $(x_i, y_i), i = 1, 2, 3$, 求解该二次多项式 $q_2(x)$ 的系数 a_0, a_1, a_2 , 使其满足插值条件 $q_2(x_i) = y_i$.

偏微分方程反问题主要考虑: 由解的部分已知信息来求定解问题中的某些未知量, 如方程中的系数、定解问题的区域或者某些定解条件. 与正问题相比, 反问题大多具有不适定的特点, 即问题的解没有存在唯一性, 或不连续依赖于定解数据, 不适定性是反问题最主要的特征, 也是主要难点. 这种不适定性主要表现在以下两方面: 一方面, 受实际条件的制约, 反问题的输入数据经常是欠定或超定的, 这就导致其解可能不存在, 即使存在也不唯一; 另一方面, 反问题的解往往不连续依赖于输入数据, 而在实际问题中输入数据又不可避免地带有测量误差, 这就导致用传统的数值方法求出的解不一定能反映问题的真实信息.

根据不同的反演对象^[15-23], 抛物型偏微分方程反问题大致可分为以下三类: 初值反演问题、边界条件反演问题、参数识别反演问题.

由于表征数学模型的物理参数可以直接定义物理实体(如密度、电压、地震速度等), 而观测数据可能与时间或空间有关, 或者仅仅是一个离散观测数据的集合, 工程师们希望将参数与一组观测数据联系起来, 通常称根据观测数据来求解模型参数的问题为参数识别问题, 这是一类典型的不适定问题.

如何解决实际生产生活中遇到的不适定问题, 并得到一个稳定的反演方法, 成为反问题研究中的关键问题. 近年来, 数学物理反问题已经发展了很多求解方法, 如脉冲谱方法、最佳摄动量法、蒙特卡罗法以及多种正则化方法等, 反问题研究已成为科学与工程界非常活跃的研究方向.

1.3 自由边界问题简介

非线性反应扩散方程主要描述流体在多孔介质中的运动规律, 在生物科学以及燃烧理论中都有所应用. 早在 1998 年, 法国科学院院士 Roger Temam^[24] 就已经讨论了反应扩散方程的渐进性行为, 无论所研究的方程是否线性, 自由边界问题都属于非线性问题. 更为重要的是: 自由边界本身就是需要和定解问题的解一并确定的未知量. 这类问题与实际应用联系紧密, 对科学研究和生产实践有着重大意义.

针对一个偏微分方程(组)的定解问题, 通常需要限制在某个特定区域上求解. 如果(部分)区域随着时间和空间不断变化, 且区域的边界是待定的, 需要和定解问题的解一并确定, 则称该问题为自由边界问题(Free Boundary Problem). 通常, 自由边界问题的求解需要两个条件: 一个用来确定自由边界, 另一个则用来满足偏微分方程^[25-27], 该条件

往往是超定的^[28].

斯蒂芬(Stefan)问题,作为自由边界问题的其中一类,源于19世纪末奥地利物理学家 Jozef Stefan^[29-30]在研究极地海洋冰的融化问题时建立的固体-液体两相相变过程抛物型方程数学模型.

随着自由边界问题广泛应用于各个领域,传统斯蒂芬问题所研究的固态-液态两相及抛物型数学模型也得到了大大推广.例如,物理中等离子物理、渗流力学、塑性力学、射流等方面都提出了各种不同形式的定常和不定常自由边界问题^[31-33],化学中热裂解碳的蒸气渗透问题^[34];美国期权定价问题^[35-37],针对扩散模型的美式期权计算最佳实施边界;生物种群的扩张传播问题(或捕食问题)^[38-42](自由界面代表新物种入侵的扩散边界),得出新物种入侵种群后继续蔓延或者灭绝的判断条件;医学中肿瘤的生长问题^[43-44],研究肿瘤内营养物、抑制物的反应扩散过程和由此导致的细胞坏死分解行为;肌肉中含氧量^[45-49]、伤口愈合问题^[50-51],针对表皮细胞密度和化学物质浓度形成的伤口移动边界,研究“生物化学”调控过程等.

1.4 研究内容

本书将讨论与扩散相关的偏微分方程模型及参数决定反问题,包括铀矿微生物堆浸背景下扩散模型及参数反演问题、双重介质中核素迁移的扩散模型及反问题、含有两个自由边界燃烧背景中的扩散模型以及高阶广义 Cahn-Hilliard 方程的稳定性分析和数值模拟等.具体研究内容如下.

第1章为绪论部分,主要介绍了偏微分方程、扩散现象及模型、反问题、自由边界问题的概念与研究背景等,并介绍本书的主要结构.

第2章,研究了铀矿微生物堆浸工程中的扩散模型与参数识别反演实际应用问题.针对铀矿生物堆浸背景,结合催化剂条件下的化学反应,推导了铀矿堆浸扩散模型,采用最佳摄动量和 Tikhonov 正则化方法对铀矿堆浸扩散模型参数识别反问题进行了求解,并给出了铀矿堆浸模型的正、反问题求解的数值模拟.

第3章,研究了孔隙与单裂隙双重介质中的一类核素迁移扩散模型反演问题.针对孔隙与单裂隙双重介质中核素扩散模型,采用 Laplace 变换方法计算出核素迁移耦合模型的解析解,然后将反演问题转化为一个泛函极小化问题,进而利用拟解方法和偏微分方程的叠加原理得出泛函极小化问题的数值算法,最后给出了核素迁移耦合模型正、反问题的数值模拟.结果表明:正问题的解析解能够刻画核素的迁移规律,也显示本书所提的反问题方法能有效地反演核素污染源.

第4章,针对文献[52]中“算子形式”的燃烧模型,我们得出包含两个自由界面的燃烧问题,该问题具有两个自由边界:着火边界和跟踪边界.针对自由界面的胞状不稳定情况[即 $0 < Le(\text{Lewis 数}) < 1$]展开研究,在带宽为 l 的带型区域 $\mathbb{R} \times (-l/2, l/2)$ 下,将自由边界问题转换为平面行波火焰的完全非线性抛物型方程组边值问题,便于后续的火焰锋线性稳定性分析和数值模拟.

第5章,针对第4章中所得出的火焰锋完全非线性抛物型方程组边值问题,进行了线

性稳定性分析,证明了决定行波解稳定性 Lewis 阈值的存在性,即:大于该 Lewis 阈值时行波解稳定,小于 Lewis 阈值时行波解不稳定,并且进一步得出了确定 Lewis 阈值 Le_c^* 的解析表达式;针对完全非线性系统进行了数值模拟,该完全非线性系统描述了平面波的扰动现象,数值结果显现了非常有趣的、由燃烧界面和跟踪界面形成的燃烧火焰锋稳定的“双峰”形式.

值得一提的是,我们得出 Lewis 阈值 Le_c^* 的显式表达式是一个与带宽 l 有关的函数,与 $l \rightarrow \infty$ 的渐进行为作比较时,带型区域下的 Lewis 阈值比整个二维空间下的阈值小,并且当带宽 l 增加时, Lewis 阈值能逐渐接近,因此可以作为文献[52]的推广形式.

第 6 章,针对扩散问题的高阶广义 Cahn-Hilliard 模型:

$$\frac{\partial u}{\partial t} - \Delta \sum_{i=1}^k (-1)^i \sum_{|\alpha|=i} a_\alpha \mathcal{D}^{2\alpha} u - \Delta f(u) + g(x, u) = 0, \quad (1.10)$$

探讨了整体解长时间的渐进性态,即探讨整体解在时间趋于无穷大时是否趋于某个平衡态、对应的无限维动力系统是否存在整体吸引子,讨论了高阶广义 Cahn-Hilliard 模型在 Dirichlet 边界条件下的理论结果,得到解的适定性和正则性,证明了解算子的耗散性以及整体吸引子的存在性.

第 7 章,主要是第 6 章的数值模拟部分,并且从中发现了控制各向异性的方法.针对两类高阶 Cahn-Hilliard 方程:高阶广义 Cahn-Hilliard 模型和高阶广义 Cahn-Hilliard 方程的双曲松弛形式模型进行数值模拟,数值结果充分体现出 Cahn-Hilliard 方程中高阶项在控制各向异性特征时是非常有效的.

第 8 章为总结,描述了后续可能研究的内容,以供有兴趣进一步研究的同行们参考.

附录部分为本书中使用到的理论、结论和算法等相关知识,供读者查阅、参考.

第 2 章 铀矿堆浸中的扩散模型与参数反演

本章研究铀矿堆浸工程中的扩散模型以及参数识别反演问题。首先，通过将溶质运移方程与微生物化学反应相结合，推导出铀矿堆浸的数学模型；然后，针对所提数学模型的参数识别反问题，利用最佳摄动量和 Tikhonov 正则化方法求解；最后，给出铀矿堆浸模型的正、反问题求解的数值模拟，数值结果显示该参数识别反问题是有效的。

2.1 微生物铀矿堆浸简介

由于铀矿资源的稀缺性及非常突出的战略重要性，铀矿资源受到世界各国的严密保护。随着高品位的铀矿资源在世界范围内已消耗殆尽，学者们对低品位和复杂的铀矿石的关注度便越来越高。低品位和复杂的铀矿难以采用传统方法处理，存在众多缺点，如：回收率差、工艺和能源成本高、水资源污染负荷增加等^[53-54]。因此，降低能源成本的铀提取技术正变得越来越具有吸引力，其中就有堆浸技术。在 20 世纪 70 年代早期，人们首先利用这种方法通过氰化作用从低品位矿石中回收黄金，如今已经发展成为一种重要的湿法冶金技术，用于回收重要金属^[55]。

铀还可以通过加入微生物催化剂从铀矿中氧化还原出来。目前，微生物堆浸技术对于从各种硫化物矿物或低品位矿石中回收有价值的金属起着非常重要的作用，已经成为低品位铀矿石的主要提取技术^[56]。微生物浸矿技术主要取决于细菌催化过程，该细菌过程也是硫化矿物自然风化的根本原因，但讨论铀矿石堆浸数学模型的学者较少^[57-58]。部分学者在移动和固定区域内建立了溶质运移模型，然而，化学反应参数（如堆浸过程的分解系数）往往需要预先给定。在本章中，我们将溶质运移模型与微生物化学反应相结合，通过最佳摄动量算法和 Tikhonov 正则化方法对模型的化学反应参数进行识别。

2.2 正问题及其数值算法

2.2.1 数学模型

微生物辅助堆浸技术是一种从矿石中提取低品位重金属的工业采矿工艺。通常该过程可描述为将含有微生物细菌的溶液喷洒于矿石堆中，将目标金属物质溶解到溶解液，并排入矿堆底部的储存池中。

由于堆浸过程中所发生的化学反应错综复杂，有关微生物浸出过程是直接反应、间接反应，还是两者都有的反应机制，科学家们一直没有得出结论。

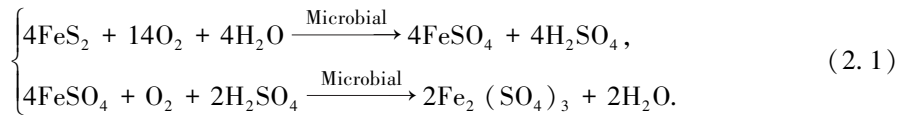
众所周知, 铀元素常见于四价氧化态(如 UO_2), 而六价铀变为四价铀需要氧化剂, 通常用附属黄铁矿中释放或额外添加的三价铁离子(Fe^{3+})充当氧化剂, 六价铀氧化为四价铀形成铀酰阳离子溶解在酸性溶液中. 黄铁矿(FeS_2)是地壳中最丰富的硫化矿物, 暴露于氧气和水中的黄铁矿表面将形成硫酸^[59], 三价铁离子在许多酸性溶液中都是丰富的电子受体, 它能有效地与表面硫物质相互作用并促进黄铁矿的溶解.

微生物催化反应在硫化矿物堆浸过程主要涉及两种化学反应机制^[60]: 一种是描述微生物与不溶性硫化物的物理接触的直接反应机制, 表现为微生物氧化金属硫化物, 直接从还原的矿物质中获得电子; 另一种为间接反应机制, 涉及亚铁离子和三价铁离子的循环过程, 表现为亚铁离子(Fe^{2+})被微生物氧化为三价铁离子(Fe^{3+}), 三价铁离子充当氧化剂氧化金属硫化物并被还原成亚铁离子, 而亚铁离子转而又被微生物氧化为三价铁离子, 如此反复下去.

实际上, 直接反应和间接反应的浸出模型仍在讨论中, 在许多情况下, 直接机制被认为起主导作用, 主要是因为直接机制是通过细菌与矿物表面的直接接触来实现的. 然而, 有一个明显的事实是, 微生物加速了溶液中亚铁离子的再氧化而产生三价铁, 用以氧化矿石中存在的硫, 这种微生物参与的氧化反应比纯化学氧化反应快约 10 万倍^[61].

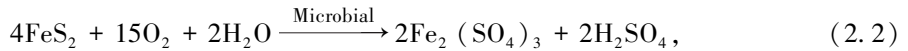
图 2.1 将帮助我们更清晰地了解直接和间接机制之间的区别与联系: (a) 间接机制, 细菌将溶液中大量的亚铁离子氧化成三价铁离子, 三价铁离子再浸出矿物质到溶液中; (b) 间接接触机制, 附着的细菌将亚铁离子氧化成细菌层和外聚合物材料层内的三价铁离子, 该层内的三价铁离子浸出矿物质到溶液中; (c) 直接接触机制, 细菌通过直接氧化矿物质到溶液中, 不需要任何铁离子.

考虑到微生物浸铀的复杂性, 我们仅列出如下典型的化学反应:

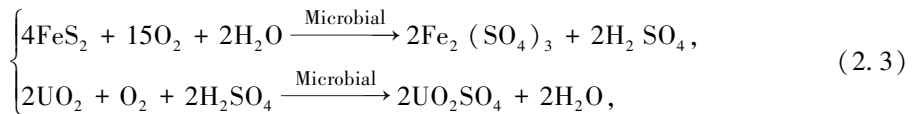


反应方程组(2.1)描述了由微生物直接参与氧化的反应过程. 然而, 作为氧化剂, 三价铁离子(Fe^{3+})是由方程组(2.1)的第二个反应方程式经过细菌催化产生的, 它可以归类为间接氧化过程. 因此, 方程组(2.1)的第二个反应方程式可以归类为直接机制, 由反应方程组(2.5)的最后一个反应方程也可以将其归类为间接机制.

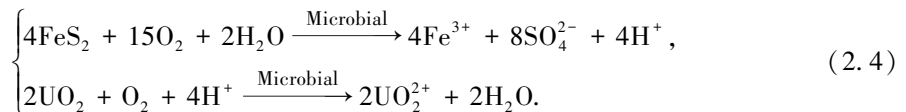
反应方程式小结如下:

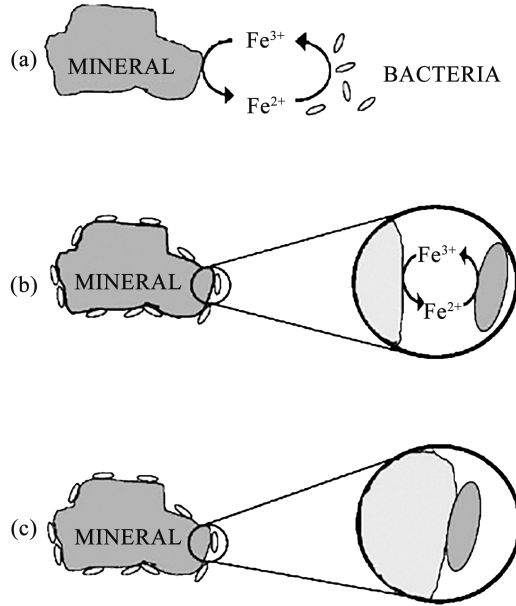


于是, 直接反应过程描述为

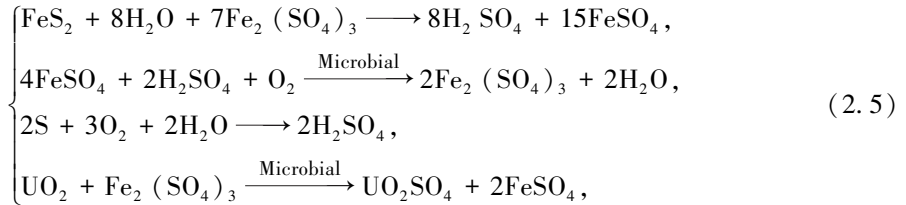


即

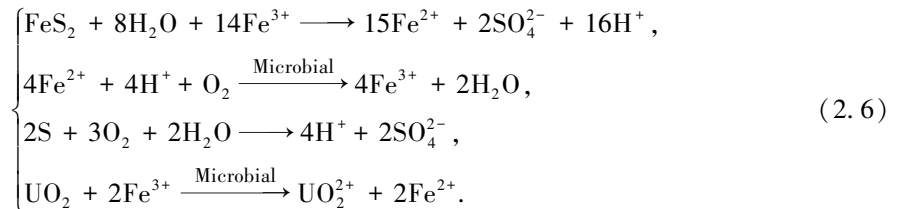


图 2.1 嗜酸氧化亚铁硫杆菌(*A. ferrooxidans*)对硫化矿物作用的三种机制^[62]

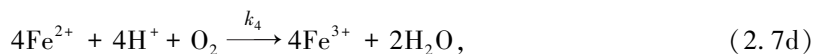
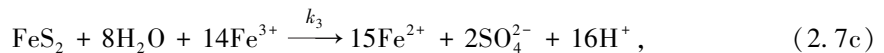
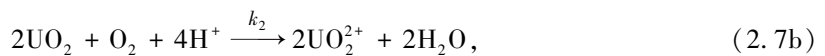
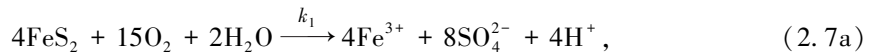
间接反应过程则描述为

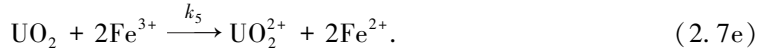


即



考虑铀矿堆浸实验室中的管状实验，由于处于强酸环境，可以忽略反应方程组(2.6)中的第三个反应方程。结合直接和间接反应过程，我们得出如下微生物化学反应方程组：





式中, k_1 , k_3 分别表示矿石中 FeS_2 转化为 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的分解系数; k_4 为溶液中 Fe^{2+} 转化为 Fe^{3+} 的反应系数; k_2 和 k_5 则分别表示两个反应方程中矿石中 UO_2 转化为 U^{6+} 的分解系数.

已知一维溶质运移过程可以表示为水力学对流-扩散方程(详见文献[63-64])

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} - v \frac{\partial c(x, t)}{\partial x}. \quad (2.8)$$

式中, $x \in (0, L)$, $t \in (0, T_{\text{tot}})$, $c(x, t)$, D 和 v 分别代表位移、时间、溶质浓度、扩散系数和对流速率.

由于微生物化学反应方程可以看作对流-扩散方程(2.8)的源项, 结合化学反应方程(2.7a)~(2.7e)和对流-扩散方程(2.8), 根据 Schlogl 分子化学动力机制(详见文献[65]), 我们得出以下方程组:

$$\begin{cases} \frac{\partial c_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} - v \frac{\partial c_1}{\partial x} + k_2 s_2^2 + k_5 s_2 c_3^2, \\ \frac{\partial c_2}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2} - v \frac{\partial c_2}{\partial x} + k_3 s_1 c_3^{14} + k_5 s_2 c_3^2 - k_4 c_2^4, \\ \frac{\partial c_3}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_3}{\partial x^2} - v \frac{\partial c_3}{\partial x} + k_1 s_1^4 - k_3 s_1 c_3^{14} + k_4 c_2^4 - k_5 s_2 c_3^2. \end{cases} \quad (2.9)$$

式中, c_1 , c_2 , c_3 分别表示六价铀离子(U^{6+})、亚铁离子(Fe^{2+})、三价铁离子(Fe^{3+}) 在溶液中的浓度; s_1 , s_2 则分别表示矿石中 FeS_2 和 UO_2 的含量.

注 2.1 关于微生物化学反应方程组(2.7a)~(2.7e)与方程(2.8)相结合的过程, 我们以(2.9)的第二个方程为例详细说明如下:

由于浓度 c_2 涉及的反应方程有(2.7c), (2.7d)和(2.7e), 作为方程(2.8)的源项, 由三个部分构成: $k_3 s_1 c_3^{14}$, $k_5 s_2 c_3^2$ 和 $-k_4 c_2^4$. 第一部分来自(2.7c), 由于反应式(2.7e)产生了 Fe^{2+} , 故符号为正, 其余部分根据相同思路便容易得出.

因此, 我们得到一个包含强非线性源项的对流-扩散方程组. 由此推断, 关于 FeS_2 和 UO_2 的反应速率在微生物堆浸反应刚开始时非常快, 随着溶液与矿石的接触面积越来越小, 反应速率将越来越慢, 并最终达到一个平衡状态. 为了模拟该反应过程, 我们假设 FeS_2 和 UO_2 在反应式(2.7a)~(2.7e)中满足指数衰减条件.

令

$$\begin{aligned} s_1 &= s_1(0) \cdot e^{-(k_1+k_3) \cdot t}, & s_2 &= s_2(0) \cdot e^{-(k_2+k_5) \cdot t}, & r_1 &= k_2, \\ r_2 &= k_2 \cdot s_2^2(0), & r_3 &= k_5, & r_4 &= k_5 \cdot s_2(0), & r_5 &= k_3, \\ r_6 &= k_3 \cdot s_1(0), & r_7 &= k_4, & r_8 &= k_1, & r_9 &= k_1 \cdot s_1^4(0). \end{aligned} \quad (2.10)$$

则方程(2.9)可改写为

$$\begin{cases} \frac{\partial c_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} - v \frac{\partial c_1}{\partial x} + r_2 \cdot e^{-2(r_1+r_3) \cdot t} + r_4 \cdot e^{-(r_1+r_3) \cdot t} \cdot c_3^2, \\ \frac{\partial c_2}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2} - v \frac{\partial c_2}{\partial x} + r_6 \cdot e^{-(r_5+r_8) \cdot t} \cdot c_3^{14} + r_4 \cdot e^{-(r_1+r_3) \cdot t} \cdot c_3^2 - r_7 \cdot c_2^4, \\ \frac{\partial c_3}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_3}{\partial x^2} - v \frac{\partial c_3}{\partial x} + r_9 \cdot e^{-4(r_5+r_8) \cdot t} - r_4 \cdot e^{-(r_1+r_3) \cdot t} \cdot c_3^2 + r_7 \cdot c_2^4 \\ - r_6 \cdot e^{-(r_5+r_8) \cdot t} \cdot c_3^{14}. \end{cases} \quad (2.11)$$

初边值条件则为

$$\begin{cases} c_i(x, 0) = 0, \\ c_i(0, t) = c_{i0}, \\ c_i(L, t) = \phi_i(t). \end{cases} \quad (2.12)$$

于是, 我们得出了一维微生物化学反应铀矿堆浸数学模型的偏微分方程组初边值问题(2.11)和(2.12).

2.2.2 求解正问题的数值方法

铀矿堆浸正问题描述为: 在给定参数和边界条件的情况下, 求解浓度 $c_1(x, t)$, $c_2(x, t)$, $c_3(x, t)$ 以满足耦合偏微分方程组(2.11)和(2.12).

这个小节将采用有限差分法求解正问题. 为了计算方便, 我们首先对方程组进行无量纲化处理.

令

$$C_i = \frac{c_i}{c_{i0}}, \quad Z = \frac{x}{L}, \quad T = \frac{v \cdot t}{L}, \quad P = \frac{v \cdot L}{D}, \quad R_j = \frac{r_j \cdot L}{v}, \quad (2.13)$$

即

$$c_i = c_{i0} \cdot C_i, \quad x = L \cdot Z, \quad t = \frac{T \cdot L}{v}, \quad r_j = \frac{R_j \cdot v}{L}, \quad (2.14)$$

其中, $i = 1, 2, 3$; $j = 1, 2, \dots, 9$.

将式(2.14)代入方程组(2.11)和(2.12)得

$$\begin{cases} \frac{\partial C_1}{\partial T} = \frac{1}{P} \cdot \frac{\partial^2 C_1}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_1}{\partial Z} + \frac{R_2}{c_{10}} \cdot e^{-2(R_1+R_3) \cdot T} + \frac{R_4 \cdot c_{30}^2}{c_{10}} \cdot e^{-(R_1+R_3) \cdot T} \cdot C_3^2, \\ \frac{\partial C_2}{\partial T} = \frac{1}{P} \cdot \frac{\partial^2 C_2}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_2}{\partial Z} + \frac{R_6 \cdot c_{30}^{14}}{c_{20}} \cdot e^{-(R_5+R_8) \cdot T} \cdot C_3^{14} + \frac{R_4 \cdot c_{30}^2}{c_{20}} \cdot e^{-(R_1+R_3) \cdot T} \cdot C_3^2 - R_7 \cdot c_{20}^3 \cdot C_2^4, \\ \frac{\partial C_3}{\partial T} = \frac{1}{P} \cdot \frac{\partial^2 C_3}{\partial Z^2} - \frac{\partial C_3}{\partial Z} - \frac{R_9}{c_{30}} \cdot e^{-4(R_5+R_8) \cdot T} - R_4 \cdot c_{30} \cdot e^{-(R_1+R_3) \cdot T} \cdot C_3^2 + \frac{R_7 \cdot c_{20}^4}{c_{30}} \cdot C_2^4 \\ - R_6 \cdot c_{30}^{13} \cdot e^{-(R_5+R_8) \cdot T} \cdot C_3^{14} \end{cases} \quad (2.15)$$

和