



**Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique**
Université de Monastir
Ecole Nationale d'Ingénieurs de Monastir



HABILITATION UNIVERSITAIRE

Spécialité : Génie Energétique

présentée et soutenue publiquement le 23 juillet 2016

par

Nour Sghaier-Ben Chiekh

Maître-assistante à l'ISB Monastir

ETUDE DE L'EFFLORESCENCE ET SON IMPACT SUR L'EVAPORATION DANS UN MILIEU POREUX & MECANISMES DE CROISSANCE DE LA SUBFLORESCENCE

Composition du Jury :

M. Abdelmajid JEMNI	Professeur, ENI Monastir	Président
M. Nouredine BOUKADIDA	Professeur, ESST Hammam Sousse	Rapporteur
M. Moustapha NAJJARI	Professeur, FS Gabès	Rapporteur
M. Sassi BEN NASRALLAH	Professeur, ENI Monastir	Examineur
M. Khalifa SLIMI	Professeur, ISTL Sousse	Examineur

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DE MONASTIR



ECOLE NATIONALE D'INGENIEURS DE MONASTIR

HABILITATION UNIVERSITAIRE

Spécialité : Génie Energétique

Nour Sghaier-Ben Chiekh



LESTE
Laboratoire d'Etudes des Systèmes
Thermiques et Energétiques

Juillet 2016

S E C A C I D É D

Je dédie ce mémoire à toute ma famille.

*Je le dédie spécialement à Maher et
mes fils Leithoun et Anassou.*

Remerciements

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont participé, de près ou de loin, à la réalisation de ce mémoire.

Mes remerciements s'adressent d'abord, aux Professeurs Marc Prat de l'IMFT de Toulouse et Sassi Ben Nasrallah de l'ENIM qui ont beaucoup contribué à la réalisation des travaux synthétisés dans ce mémoire.

Mes sincères remerciements vont également à Monsieur Abdelmajid Jemni, Professeur à l'ENIM et Directeur du Laboratoire d'Etudes des Systèmes Thermiques et Energétiques de m'avoir fait l'honneur de présider le jury et à Monsieur Sassi Ben Nasrallah, Professeur à l'ENIM et Monsieur Khalifa Slimi, Professeur à l'Institut Supérieur de Transport et de la Logistique de Sousse qui ont accepté de faire partie du jury.

Je tiens à remercier également Monsieur Noureddine Boukakida, Professeur à l'Ecole Supérieure des Sciences et de Technologie de Hammam Sousse et Monsieur Mustapha Najjari, Professeur à la Faculté des Sciences de Gabès, qui ont bien voulu rapporter ce travail.

Enfin je voudrais remercier tous les étudiants qui ont contribué à ces travaux. Je ne manquerai pas de remercier mes collègues de l'Institut Supérieur de Biotechnologie de Monastir ainsi que les membres du Laboratoire d'Etudes des Systèmes Thermiques et Energétiques de l'ENI Monastir pour leur soutien.

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DE MONASTIR



ECOLE NATIONALE D'INGENIEURS DE MONASTIR

HABILITATION UNIVERSITAIRE

Spécialité : Génie Energétique

présentée et soutenue publiquement le 23 juillet 2016

par

Nour Sghaier-Ben Chiekh

Maître assistant à l'ISB Monastir

RAPPORT DE SYNTHESE DES TRAVAUX DE RECHERCHE

ETUDE DE L'EFFLORESCENCE ET SON IMPACT SUR
L'EVAPORATION DANS UN MILIEU POREUX

&

MECANISMES DE CROISSANCE DE LA SUBFLORESCENCE

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES	
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I	5
CONTEXTE SCIENTIFIQUE	5
BIBLIOGRAPHIE	8
CHAPITRE II	9
BANCS DE MANIPULATIONS ET ECHANTILLONS CONÇUS	9
II.1. MICROMODELES	9
II.1.1. Micromodèle cylindrique en plexiglas/Téflon	10
II.1.2. Micromodèle bidimensionnel	11
II.1.2.1. Micromodèle bidimensionnel simple	11
II.1.2.2. Micromodèle bidimensionnel avec extension	12
II.2. ETUVE DE CONDITIONNEMENT	13
II.2.1. Etuve en plexiglas conditionnée avec le gel de silice ou le chlorure de lithium LiCl	13
II.2.2. Etuve en tôle inoxydable	14
II.3. DISPOSITIF EXPERIMENTAL	16
II.4. PROCEDURE EXPERIMENTALE	17
BIBLIOGRAPHIE	19
CHAPITRE III	21
NATURE POREUSE DE L'EFFLORESCENCE/EFFLORESCENCE BARRIERE A LA DIFFUSION	21
III.1. CONDITIONS EXPERIMENTALES	22
III.2. EFFET DE LA CONCENTRATION INITIALE SUR LES PATTERNS DU SECHAGE	22
III.2.1. Concentrations inférieures à une valeur de 12%	23
III.2.2. Concentrations supérieurs à une valeur de 12%	25
III.3. TEMPS D'APPARITION D'EFFLORESCENCE	26
III.3.1. Estimation du nombre de Pecllet et cohérence avec la formation d'efflorescence	26
III.3.2. temps du début d'efflorescence	28
III.4. ACCELERATION DU SECHAGE DUE A L'EFFLORESCENCE /NATURE POREUSE DE L'EFFLORESCENCE /AUGMENTATION DE LA SURFACE D'ECHANGE	29
III.4.1. Accélération du séchage due à l'efflorescence	29
III.4.2. Nature poreuse de l'efflorescence	31
III.4.3. L'efflorescence augmente la surface d'échange	31
III.4.4. La déconnection de l'efflorescence	32
III.5. L'EFFLORESCENCE: BARRIERE A LA DIFFUSION	33
III.6. REPARTITION DE LA CRISTALLISATION DU SEL	35
III.7. CONCLUSION	37

BIBLIOGRAPHIE	39
CHAPITRE IV	41
EFFLORESCENCE CROUTE/EFFLORESCENCE CHOU-FLEUR	41
IV.1. CONDITIONS EXPERIMENTALES	43
IV.2. REGIME DE SECHAGE POUR L'EAU PURE	43
IV.3. FORMATION DU SEL A LA SURFACE DU MILIEU POREUX : EFFLORESCENCE	45
IV.4. EFFET anneau de café « COFFE RING »	46
IV.4.1. Distribution du Flux d'évaporation	47
IV.4.2. Impact de la porosité à la paroi	48
IV.5. COLONISATION CENTRIPETE DE L'EFFLORESCENCE	50
IV.6. TEMPS DE DEBUT DE L'EFFLORESCENCE	52
IV.6.1 méthode de détermination du temps de début d'efflorescence	52
IV.6.2. Impact du flux d'évaporation en périphérie sur le temps de début d'efflorescence	52
IV.6.3. Impact de la taille des billes sur le temps de début d'efflorescence	53
IV.7. EFFLORESCENCE EN CRÔUTE OU EN CHOU-FLEUR	54
IV.8. L'EFFLORESCENCE EST POREUSE. MECANISME DE CROISSANCE DE L'EFFLORESCENCE (CHOU-FLEUR ET CELLE CROUTE)	55
IV.9. TRANSITION CROUTE/ CHOU-FLEUR ET SON IMPACT SUR LE TAUX DE RECUPERATION DE L'EAU PAR EVAPORATION	56
IV.10. TAUX DE SECHAGE REHAUSSE DU A L'EFFLORESCENCE CHOU-FLEUR	59
IV.11. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION INITIALE DU SEL SUR LE SECHAGE AVEC EFFLORESCENCE CHOUX-FLEUR	60
IV.12. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION INITIALE DU SEL SUR LE SECHAGE AVEC L'EFFLORESCENCE EN CROUTE	64
IV.13. MODELE PHENOMENOLOGIQUE SIMPLE DE LA CROISSANCE DE L'EFFLORESCENCE	66
IV.14. Impact de la variation du flux d'évaporation sur la formation croûte ou chou-fleur	69
IV.14.1. Variation de la température	70
IV.14.2. Variation de l'humidité relative	74
IV.14. CONCLUSION	77
BIBLIOGRAPHIE	79
CHAPITRE V	81
MECANISMES DE CROISSANCE DE LA SUBFLORESCENCE	81
V.1. INTRODUCTION	81
V.2. ETUDE EXPERIMENTALE	82
V.3. PREMIERES ANALYSES DES STRUCTURES CRISTALINES FORMEES	83
V.3.1. Flux d'évaporation moyen	83
V.3.2. subflorescence dormante	83
V.3.3. subflorescence principale (subflorescence mouillée)	85
V.3.4. La rencontre de la subflorescence mouillée et celle dormante	85
V.3.5. la subflorescence du fond à la limite de la zone saturée par le liquide	86
V.4. ETAPES DE CALCUL DU FLUX D'EVAPORATION TOUT AU LONG DE LA SUBFLORESCENCE ET DETERMINATION DE LA CORRELATION	86
V.4.1. Détermination du contour de la subflorescence active	86
V.4.2. Détermination du taux de croissance locale	87
V.4.1. Détermination du flux d'évaporation	87
V.4.1. Détermination de la corrélation entre le taux de croissance locale et le flux d'évaporation locale :	88

V.5. DISCUSSIONS	89
V.5.1. La croissance de la subflorescence en structure ramifiée	90
V.5.2. transport des ions dans la subflorescence sans blocage des pores	90
V.5.3. Réalimentation de la subflorescence	91
V.5.4. Augmentation du taux d'évaporation avec la croissance de la subflorescence:	93
V.6. CONCLUSION	94
BIBLIOGRAPHIE	96
PERSPECTIVES	99

LISTE DES FIGURES

Figure I.1- Efflorescence et subflorescence dans un milieu poreux modèle (Eloukabi et al., 2011). On désigne par subflorescence une structure de sel cristallisé se formant à l'intérieur du milieu poreux tandis qu'une efflorescence est du sel cristallisé se formant à la surface du milieu poreux	6
Figure I.2-Zone de gradient ou « région du pic ». Evolution typique de la concentration en sel le long de l'échantillon. Dans les situations étudiées, la distribution des ions au cours de l'évaporation est caractérisée par l'existence d'une zone de forts gradients de concentration adjacente à la surface d'évaporation (située en $z = L$). La concentration est maximale à la surface. La taille caractéristique ξ de cette région varie au cours de l'évaporation.....	6
Figure II.1- Echantillon cylindrique : (a)- plexiglas vue de côté, (b)- plexiglas vue de haut, (c)- téflon vue de côté, (d)- téflon vue de haut.....	10
Figure II.2- Vue de dessus du micromodèle bidimensionnel.....	12
Figure II.3- Milieu poreux modèle principal totalement saturé en solution saline à concentration initiale $C_0 = 25\%$ et une couche de billes supplémentaire ne contenant aucun liquide au début de l'expérience	13
Figure II.4- Schéma de l'enceinte a) Dimensions b) Schéma du micromodèle installé dans l'enceinte avec le système de pesée et le serpentin permettant de contrôler la température et la couche de LiCl permettant de contrôler l'humidité relative dans l'enceinte.	14
Figure II.5- Schéma de l'enceinte en tôle inoxydable (a) schéma d'ensemble (b) schéma détaillé	16
Figure II.6-Schéma du dispositif expérimental	17
Figure III.1- Patterns du séchage dans le micromodèle #1 à $t = 18$ heures pour différentes concentrations initiales C_0 de la solution. Les zones les plus sombres sont occupées par la phase liquide. Les zones claires sont les zones envahies par le gaz. Les zones blanches sur certaines images correspondent à l'halite (la forme cristalline de NaCl). La flèche ($C_0 = 7.5\%$) schématise le transport convectif du sel dans une région saturée du micromodèle (entre l'interface phase liquide/phase gaz et l'air environnant).	24
Figure III.2- les patterns de séchage dans le micromodèle #2 à $t = 23$ heures 39 min pour différentes concentrations initiales en NaCl. Les zones les plus sombres sont occupées par la phase liquide. Les zones claires sont les zones envahies par le gaz. Les zones blanches sur certaines images correspondent à l'efflorescence de l'halite.	25
Figure III.3-Temps du début de l'efflorescence en fonction de la concentration de solution de NaCl initiale C_0 . Les grands points noirs sont pour les données expérimentales. La courbe a étiquette Eq.(4) est une prédiction théorique (voir le texte). L'encart montre l'évolution de la saturation au début de l'efflorescence en fonction de C_0	26
Figure III.4- Diminution de masse au cours du temps a) pour l'eau pure et les concentrations initiales de NaCl inférieures à 12%. L'encart montre un zoom des 60 premières heures. b) pour l'eau pure et les concentrations initiales de NaCl plus grandes que 7.5%. L'encart montre un zoom des premières 60 heures. Le temps t_3 est le temps de la déconnexion de l'efflorescence (quand l'efflorescence cesse d'être connectée à la phase liquide à l'intérieur du milieu poreux)	31

Figure III. 5- L'efflorescence (zones blanches en haut) pour le micromodèle #1 et $C_0 = 25\%$ a) à la fin de la période du séchage rapide b) à la fin du séchage.	33
Figure III. 6- Evolution de la masse d'eau évaporée adimensionnée en fonction du temps durant la période du séchage lent pour différentes concentrations initiales.	34
Figure III.7-Les patterns du séchage pour le cas du micromodèle #1 à $t = t_3$. Les zones les plus sombres sont occupées par la phase liquide. Les zones claires sont les zones envahies par le gaz. Les zones blanches sur certaines images correspondent à l'halite (efflorescence).....	35
Figure III.7-Subflorescence dans le micromodèle# 1 à la fin du séchage.	37
Figure IV.1- Exemples d'efflorescences (a)Efflorescence chou-fleur (b) efflorescence croûte	41
Figure IV.2-Evolution de la masse évaporée en fonction du temps pour les différentes gammes de tailles de billes et différentes fractions massiques initiales du sel. L'efflorescence est en croûte pour les courbes de la colonne à gauche. L'efflorescence est en chou-fleur pour les courbes de la colonne à droite.	44
Figure IV.3- Exemples d'efflorescences à la fin du processus du séchage pour $C_0=25\%$ a) gamme #1 : 5-50 μm , b) gamme #6 300 μm	46
On ne peut pas clore cette section sans noter que pour les gammes de petites billes de verre de la gamme #1 à #3, l'efflorescence à la fin du séchage forme progressivement une croûte compacte couvrant toute la surface du milieu poreux. Alors que l'efflorescence forme des structures en forme de choux-fleurs avec une fraction significative de la surface sans efflorescence pour les grandes tailles de billes, correspondantes aux gammes # 4 à #6.	46
Figure IV.4- Efflorescence en anneau de fée. La surface supérieure du milieu poreux pour les billes de diamètres 300 μm un peu après le début de la cristallisation. L'efflorescence est bien claire tout au long de la périphérie du milieu poreux.	47
Figure IV.5-Distribution du flux d'évaporation à la surface du milieu poreux au début du processus de séchage. Le flux d'évaporation n'est pas uniforme à la surface du milieu poreux et plus élevé à la périphérie de la surface. L'encart montre la variation de l'activité de l'eau $a_w = p_v(C)/p_v^0$ en fonction de la fraction massique du sel dissous. La ligne pointillée dans la courbe de l'encart correspond à une tentative d'extension de la courbe dans une région dont la fraction massique est supérieure à C_{sat} et correspondant donc à une sursaturation plus importante que 1.	48
Figure IV.6- Effet de la porosité à la paroi calculé en utilisant l'équation IV.3 pour deux paramètres α . L'encart montre la variation de $\xi_j \xi_e$ en fonction du diamètre moyen des billes.....	49
Figure IV.7- Croquis des expériences de séchage avec l'effet périphérique du flux d'évaporation. Le flux d'évaporation d'autant plus grand en périphérie induit une vitesse plus importante dans les régions du milieu poreux adjacentes à la surface d'évaporation. Ces plus grandes vitesses induisent à leurs tours un transport par advection plus important du sel dissous dans la région périphérique, ce qui conduit à une formation préférentielle de la première efflorescence en périphérie.	51
Figure IV.8- Envahissement centripète de la surface par l'efflorescence montrée à la surface de l'échantillon pour la concentration initiale de NaCl de 12.5% pour un empilement de billes de diamètre 300 μm : a) à $t=0\text{min}$ b) à $t=2\text{h}41\text{min}$ c) à $t=3\text{h}51\text{min}$ d) à $t=7\text{h}01\text{min}$ e) à $t=9\text{h}16\text{min}$	51
Figure IV.9- Temps de début de l'efflorescence en fonction de la taille moyenne de billes pour différentes concentrations initiales (chaque cercle correspond à une expérience). Les lignes horizontales en pointillé montrent la prédiction théorique de l'Equation (IV.7).	52

Figure IV.10- L'efflorescence chou-fleur est poreuse. Une solution aqueuse colorée mise en contact avec de l'efflorescence sèche est aussitôt pompée par capillarité jusqu'au sommet de l'efflorescence où les flux d'évaporation plus élevées induisent un dépôt préférentiel du colorant.....	55
Figure IV.11- Evolution de la fraction massique initiale de l'eau évaporée à la fin du séchage en fonction de la taille moyenne de bille.	58
Figure IV.12- (a) Evolution de la masse évaporée en fonction du temps pour différentes fractions massiques de sel pour les billes de diamètres 300 μm (b) zoom sur les 500 premières minutes.....	61
Figure IV.13- Evolution du flux d'évaporation en fonction de la fraction massique initiale pendant la première phase de séchage pour les billes de diamètre 300 μm	62
Figure IV.14- Visualisations de la surface de l'échantillon à différents temps pour différentes concentrations initiales pour l'empilement formé de billes de diamètre 300 μm	63
Figure IV.15- Evolution de la masse évaporée en fonction du temps pour différentes concentrations initiales pour la gamme de bille #2 de diamètres (50-62 μm).....	65
Figure IV.16- Evolution de la fraction initiale de masse de l'eau évaporée à la fin de l'expérience (t=2500min) comme fonction de la concentration initiale de la solution pour la gamme de bille #2 de diamètres (50-62 μm). L'encart représente la masse d'eau adimensionnelle évaporée à t=400min en fonction de la concentration initiale pour la même gamme de billes.....	65
Figure IV.17- Evolution de La hauteur de la structure d'efflorescence en fonction du diamètre des billes (Equation (IV.13)).	69
Figure IV.18- Visualisations de la surface de l'échantillon à t=482min pour les différentes gammes de billes, une concentration initiale $C_0 = 25\%$ et une humidité relative 21% a) température T=35°C b) température T=50°C.....	70
Figure IV.19- Cinétiques de séchage pour $C_0 = 25\%$ à divers température et à 21% d'humidité a) cas des petites tailles de billes b) cas des grandes tailles de billes.....	71
Figure IV.20- Effet de l'augmentation de la température sur le flux d'évaporation en fonction de la taille des billes pour une concentration initiale $C_0 = 25\%$ et une humidité relative fixe HR=21%.....	72
Figure IV.21- Evolution de la structure de l'efflorescence à t= 482min en augmentant la température pour une gamme de bille de 300 μm à 21% d'humidité a) T=35°C b) T=50°C c) T=57°C d) T=64°C.....	72
Figure IV.22- Variation de la cinétique de séchage avec l'augmentation de la température pour une taille de 300 μm , une humidité relative HR=21% et une concentration initiale de 25%.	73
Figure IV.23- Diagramme de transition croûte / chou-fleur sous l'effet de la température. La lettre P indique la formation chou-fleur (patchy) et la lettre C indique celle croûte (crusty).....	73
Figure IV.24- Visualisations de la surface de l'échantillon t=20min pour différentes tailles de billes des empilements et différentes humidités relatives, la concentration initiale de la solution est de 25% et la température est de 35°C.	74
Figure IV.25- Effet de la variation de l'humidité relative sur le flux d'évaporation en fonction de la taille des billes pour une concentration initiale de 25% et température de 35°C.....	75
Figure IV.26- Visualisations de la surface de l'échantillon t=1400 min pour différentes tailles de billes des empilements et différentes humidités relatives, la concentration initiale de la solution est de 25% et la température est de 35°C.	75
Figure IV.27- Cinétique de séchages pour différentes valeurs d'humidité relative avec les cinq tailles des billes à 35°C et une concentration initiale 25% a) HR=31% b) HR=51% c) HR=61% d) HR=71%.....	76

Figure IV.28- Fin de séchage pour la valeur 71% d'humidité et 35°C de température pour un empilement de bille de taille 5-50µm	77
Figure IV.29- Diagramme de transition croûte / chou-fleur sous l'effet de l'humidité. La lettre P indique la formation chou-fleur (patchy) et la lettre c indique celle croûte (crusty).....	77
Figure V.1- Images du micromodèle poreux avec la subflorescence à différents stades du développement. La ligne blanche pointillée marque approximativement la séparation entre la zone saturée par le liquide et celle envahie par la phase gaz.	84
Figure V.2- a) Exemple de contour pour la subflorescence active extrait à partir de la série d'images après une suite d'étapes de traitements d'images. b) illustration de la méthode utilisée pour déterminer le taux de croissance local de la subflorescence. c) Visualisations des dépôts successives des couches de sel. Chaque couche correspond à la croissance se produisant pendant 500min .Le contour de la subflorescence« dormante » sèche est visible dans la région supérieure	86
Figure V.4-Coefficient de corrélation χ entre le taux de croissance local de la subflorescence et le flux local d'évaporation à la périphérie de la subflorescence. La baisse du coefficient de corrélation dans le r.h.s. de la courbe correspond à la rencontre entre les deux subflorescences. (Ceci est probablement parce que nous avons tort d'imposer $c=1$ tout le long du contour de la structure de subflorescence sèche même quand cette dernière n'est pas encore remouillée).Les encarts montrent des exemples de la distribution reconstruite du taux de croissance (la figure à gauche dans chaque paire de figures) et les flux d'évaporation (figure à droite) tout au long du contour, illustrent l'excellente corrélation entre la croissance locale et les flux locaux.	89
Figure V.5- L'encart illustre la masse d'eau évaporée au cours du temps. La figure principale montre la masse évaporée d'eau durant la période de croissance de la subflorescence principale. Les lignes pointillées sont des guides visuelles pour matérialiser le changement du taux d'évaporation (la pente des lignes) quand la subflorescence principale se développe et se sèche (après l'union avec la subflorescence dormante).....	94
Figure P.1 -La distribution de phase est représentée pour différentes itérations au cours du processus du séchage. D'un réseau de pore 20*20 On distingue les sites colorés représentant les différents amas dans le réseau, et les sites blanc représentant la phase gazeuse.	100
Figure P.2 -a) formation de croûte de sel sur un empilement de billes dans une boîte de pétri, b) gonflement de la croûte suite à une réduction de température, c) fissuration de la croûte suite à une réduction de température (zoom), d) croûte déjà formée récupérée à la surface d'un empilement de billes, e) croûte récupérée fissurée suite à une réduction de température	101

INTRODUCTION

Au-delà de ma candidature à l'habilitation universitaire, ce rapport est une occasion d'archiver mes activités de recherches depuis leur début en septembre 2001 dans le cadre de la préparation d'un diplôme Mastère spécialité Génie Energétique à l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Monastir (ENIM).

Le sujet de mon mastère a porté sur l'étude à l'échelle de capillaire et de réseaux de capillaires du séchage en présence de soluté, une thématique très ouverte et riche puisqu'elle n'était à l'époque traitée que par les géomorphologues et pas encore abordée par les mécaniciens des fluides. L'évaporation à partir d'un milieu poreux contenant initialement une solution saline aqueuse est une situation riche en problèmes ouverts étant donné la complexité des couplages entre évaporation, transport des ions et cristallisation.

La thématique susmentionnée est très riche en applications. En effet, l'évaporation d'une eau chargée en sel en milieu poreux est un phénomène qui joue un rôle important dans l'altération et la dégradation des matériaux des bâtiments et des monuments historiques ainsi que dans certains processus de dégradation des sols. Pour ces problèmes, le sel peut naturellement être présent dans les formations souterraines sous-jacentes (cas des sols) ou être apporté par voie éolienne ou par contact direct avec l'eau de mer (zones marines) ou encore lors du traitement en hiver des chaussées enneigées (cas des monuments et bâtiments).

Le problème de la salinité des sols fait référence à la dégradation des sols due aux taux importants de sel, les plantes et les organismes du sol pouvant être tués ou leur productivité sévèrement limitée sur les terrains affectés ou encore le problème de l'injection du CO₂ dans un aquifère salin.

Le problème de l'altération/dégradation des bâtiments et monuments fait référence à la détérioration des matériaux de construction résultant de la cristallisation du sel au sein du matériau (ce qui conduit à la formation de subflorescence). Dans ce contexte, la cristallisation induite par l'évaporation est un processus largement accepté pour expliquer ces altérations. Quand l'eau saturant partiellement l'espace des pores d'un milieu poreux s'évapore, la concentration du sel dissous dans l'eau contenu dans les pores croît. Quand la concentration du sel devient suffisamment importante, c'est-à-dire atteint la concentration critique, le sel cristallise. Il est ensuite admis que la cristallisation induit les dommages à cause des contraintes exercées sur les parois des pores par les cristaux en cours de croissance.

Géomorphologues, mécaniciens, physiciens, chimistes, thermodynamiciens se sont penchés vers l'étude de ces problèmes. Ces problèmes sont riches et touchent donc à plusieurs domaines.

En termes de conditions aux limites, deux situations sont généralement considérées dans la littérature suivant les conditions aux limites imposées au fond du milieu poreux: le séchage et l'effet de mèche. Le séchage est quand le milieu poreux est initialement saturé et sèche progressivement sans apport d'eau. L'effet de mèche ou «wick effect» correspond au cas stationnaire où le débit du liquide pénétrant dans l'échantillon par son fond compense la quantité d'eau évaporée. L'effet de mèche est représentatif des phénomènes prenant place par exemple en bas des murs où la capillarité maintient un flux d'eau constant dans le mur alors que le séchage s'applique au cas des roches exposées à des flux d'évaporation plus importants et localisées dans les parties hautes des murs, donc trop hautes pour pouvoir être facilement alimentées en eau à partir du sol. Dans ces travaux, on se limite au cas du séchage.

D'une manière générale, l'objectif est de développer des modèles prédictifs, ainsi que les outils de simulations numériques associés, de l'évolution des concentrations en sel au sein d'un milieu poreux lors de l'évaporation, de la localisation et de la formation d'efflorescence en s'appuyant sur des expériences simples permettant d'apporter des éléments de validation ou de compréhension des phénomènes.

Dans le cadre de mon mastère, des manipulations grossières d'évaporation dans des réseaux de pores modèles et d'autres dans des capillaires ont été effectués en présence de deux différents solutés à savoir NaCl et Na₂SO₄. Ces manipulations préliminaires m'ont permis de me familiariser avec les techniques de visualisations et de trancher à me restreindre à l'étude de NaCl. Le mastère contenait aussi un volet numérique- théorique portant sur la résolution du problème d'évaporation dans un capillaire cylindrique contenant de l'eau en présence d'un soluté. Trois cas d'études étaient considérés. Le premier, concerne l'évaporation lorsque le ménisque est mobile et la concentration en sel est uniforme dans le capillaire mais variable dans le temps. Le second, concerne le cas où la concentration est variable dans l'espace et le ménisque est fixe. Le dernier, concerne l'évaporation lorsque le ménisque est mobile et la concentration du sel est spatialement variable dans le capillaire.

Au mois de novembre 2002, j'ai entamé une thèse en cotutelle entre ENIM/INP Toulouse. L'étude est effectuée en combinant les approches théoriques et expériences avec des milieux modèles dans le cas de NaCl. On a développé tout d'abord une approche macroscopique en combinant théorie simplifiée du séchage et résolution numérique de l'équation de transport du sel. Ceci permet d'identifier les paramètres sensibles du problème, de prédire la localisation de la cristallisation et d'identifier le transport par les films liquides comme un mécanisme important. Des mesures d'angle de contact et l'étude de l'évaporation en présence de sel dissous dans des tubes capillaires permettent de préciser l'influence des films. On a montré ensuite qu'une surface hydrophobe inhibe la formation des efflorescences. Enfin, des expériences en micromodèles hydrophobes ou hydrophiles permettent d'analyser l'effet des films sur la formation des efflorescences et révèlent un effet original d'accélération du séchage par les efflorescences. J'ai soutenu ma thèse à Toulouse au mois de décembre 2006. Et depuis j'ai continué de mener ma carrière d'enseignante chercheur en faisant une partition équilibrée entre ma carrière pédagogique et celle de recherche scientifique.

Dans mes travaux de recherche postdoctoraux, je me suis intéressée au développement des modèles prédictifs, ainsi que des outils de simulations numériques associés, de l'évolution des concentrations en sel au sein d'un milieu poreux lors de l'évaporation, de la localisation de la cristallisation et de la formation d'efflorescence et / ou subflorescence en s'appuyant sur des expériences permettant d'apporter des éléments de validation ou de compréhension des phénomènes. J'ai donc essayé de progresser sur deux axes un volet- expérimentations et un volet théorie-simulation toujours dans le cadre de la coopération avec l'Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse.

Volet- expérimentations

Comme susmentionné les expériences simples permettent d'apporter des éléments de validation ou de compréhension des phénomènes. Plusieurs campagnes expérimentales étaient menées concernant, je cite : évaporation – cristallisation et mouillabilité (mesures d'angles de contact sur différents substrats pour différentes concentrations des solutions salines) en vue de pouvoir concevoir des micromodèles hydrophobes et d'autres hydrophiles où on a fait appel à des techniques de traitements de surface et/ ou des élastomères.

Les travaux réalisés ont été effectués dans ce cadre de mastère et de thèses auxquels j'ai participé activement à travers :

- Le co-encadrement de la thèse de Mme Houda Eloukabi, initiée en 2007, qui est de nature exclusivement expérimentale ayant pour but le suivi de l'évaporation et la cristallisation afin de comprendre la structure formée et son impact sur l'évaporation et réciproquement comprendre l'impact du flux d'évaporation sur la structure formée et son emplacement. Dans ce cadre, on a conçu des milieux modèles 2D et 3D (hydrophiles et hydrophobes) pour conserver ou supprimer les effets des films liquides. Ceci a permis notamment la mise en évidence par voie expérimentale d'une transition entre efflorescence (cristallisation en surface du poreux) de type croûte (cristal continue) et efflorescence de type « chou-fleur » (formation de cristal discontinu) suivant la taille des pores du substrat et le niveau de l'évaporation potentielle. Un autre résultat majeur concerne le développement de subflorescences en milieu poreux grossier. Les mécanismes de croissance ont été déterminés et la corrélation entre croissance locale de la subflorescence et flux local d'évaporation a été démontrée. L'ensemble de ces résultats a apporté un éclairage nouveau et original sur la problématique étudiée.

- Le co-encadrement du mastère Mlle Nawel Bouguerra soutenu fin 2011. Il s'agit d'une étude de l'impact des conditions environnementales (température et humidité) sur la structure saline (caractéristique porosité et perméabilité). Les expériences ont été menées dans une enceinte de conditionnement conçue et réalisée au laboratoire LESTE permettant le balayage d'une grande gamme de température et d'humidité. Une formation de structure saline sur des plaques de divers natures a été provoquée pour confirmer que les films liquides favorisent la formation d'efflorescence à leurs extrémités.

- Le co-encadrement du mastère de M A. Ben Hadj Abdallah soutenu fin 2013 qui concerne notamment la mise en évidence par voie expérimentale d'une transition entre efflorescence de type croûte et efflorescence de type chou-fleur suivant la taille des pores

du substrat, le niveau de l'évaporation potentielle, la concentration initiale, la température, l'humidité sur la structure de l'efflorescence et sur le séchage.

- Le co-encadrement de la thèse de M A. Ben Hadj Abdallah qui a débuté en 2014. Elle est de nature principalement expérimentale. La partie en cours de cette thèse porte sur la caractérisation de l'efflorescence croûte et l'impact de la variation de température et de l'humidité sur une croûte déjà formée. L'étape suivante prévue pour cette thèse est de réaliser un ensemble d'expériences en milieux poreux modèles (micromodèles, cellule de Hele-shaw, empilements aléatoires de billes). Ceci permettra notamment de disposer d'éléments pour la validation du code de calculs et aussi d'investiguer les mécanismes de croissance des structures salines et la physique du séchage en leur présence.

Volet théorie- simulation

A ce stade un modèle de séchage à l'échelle macroscopique avant cristallisation est développé. Cette partie présente une méthode de prédiction de l'évolution des concentrations en sel au sein de la phase liquide dans un milieu poreux au cours de l'évaporation. Elle a été développée en combinant la résolution numérique de l'équation du transport du sel et une théorie simplifiée du séchage. La méthode développée a pour avantage majeur de faciliter les études paramétriques. En particulier, on peut étudier l'impact de la taille des particules constituant le milieu poreux. On explique notamment pourquoi des efflorescences doivent se former pour des conditions normales de séchage. Ce modèle se restreint à l'avant cristallisation et une des objectifs de mes travaux de recherche suivant la thèse et de pouvoir mener des modèles intégrants l'après cristallisation.

Dans ce cadre, des modèles continus (1D et 2D) sur des mèches saturées et partiellement saturées ont été développés afin de mettre en évidence l'influence de la cristallisation sur les divers transports, ainsi que l'influence des caractéristiques des milieux poreux hétérogènes (porosité et perméabilité) sur la formation des sels. De ce travail, il a été conclu qu'une approche continue ne permet pas de prédire correctement la cristallisation en raison des hétérogénéités des fronts d'où le recourt à des modèles de réseaux de pores (2D et 3D) s'impose.

Depuis 2013, je participe au co-encadrement de la thèse de Mlle M. Touati qui s'inscrit dans les activités réalisées sous ce volet théorie-simulation. L'objectif ultime de cette thèse est de réaliser une modélisation méso-échelle, appelée modèle de réseau de pores, de l'évaporation en milieu poreux en présence de sel dissous et cristallisation sous Matlab.

CHAPITRE I

CONTEXTE SCIENTIFIQUE

L'étude de l'évaporation en présence de sel dans un milieu poreux est un axe de recherche qui se renforce de façon incessante. En effet, La cristallisation induite par l'évaporation est une issue importante en relation avec plusieurs domaines tels que la physique de salinisation des sols (Nachshon et al., 2011), la séquestration souterraine du dioxyde du carbone CO₂ (Peysson, 2012), et la dégradation c.-à-d. l'érosion des roches et des matériaux de construction par le sel ou la préservation de notre patrimoine culturel (fresques, statues, monuments) (Goudie et al., 1997). Cette dernière application a motivé un grand nombre d'études en raison des dommages structuraux considérables que la cristallisation peut induire sur les matériaux poreux.

Pour toutes ces applications, il est crucial de prédire où le sel va se cristalliser ainsi que l'impact de la cristallisation sur l'évaporation. Même en l'absence d'effets poro-mécaniques significatifs, les couplages entre l'évaporation, le transport des ions en solution et la cristallisation rendent les prédictions difficiles.

Les solutions salines peuvent être naturellement présentes dans les milieux poreux où elles se retrouvent piégées à l'intérieur par le mécanisme d'imbibition capillaire. Quand l'eau saturant l'espace des pores d'un milieu poreux s'évapore, la concentration du sel dissous dans l'eau contenu dans les pores croît. La cristallisation est supposée se produire quand la fraction massique des ions à la surface atteint une valeur suffisamment élevée. Notons cette fraction massique C_c . Pour plusieurs sels, il y a un effet de sursaturation donc $C_c > C_{sat}$ (où C_{sat} est la concentration de saturation). Ce point est toutefois quelque peu controversé pour le NaCl.

Il est souvent admis que la sursaturation est définie comme suit $\sigma = \frac{C_c}{C_{sat}}$ est voisine 1 pour le NaCl (Pel et al., 2002 ; Chatterji, 2000). Cependant, une sursaturation de l'ordre de 3 a été obtenue expérimentalement sous des circonstances particulières (Moldrup et al., 2001). Alors que les expériences dans les tubes capillaires induisent des sursaturations de l'ordre de 1,7 (Shahidzadeh & Desarnaud, 2013). Dans la majorité de nos travaux nous

négligeons l'effet de sursaturation (à l'exception de quelques analyses numériques pour lesquelles on a varié ce paramètre, pour voir l'impact de ce paramètre sur les profils de concentration (Hidri et al., 2013)).

Suivant les conditions, cette concentration de cristallisation peut être atteinte à la surface du milieu poreux, ce qui donne naissance à la formation d'**efflorescence** ou au contraire à l'intérieur du milieu poreux, ce qui conduit à la formation de **subflorescence**, cf. figure I.1.

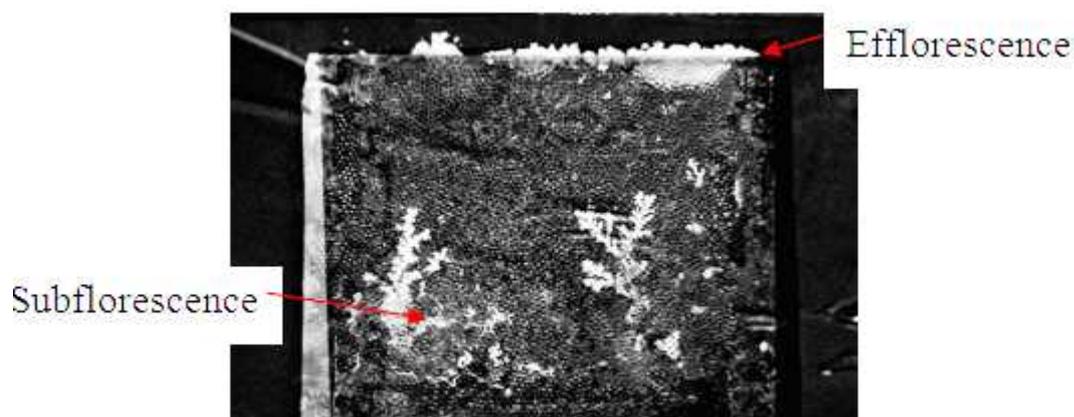


Figure I.1- Efflorescence et subflorescence dans un milieu poreux modèle (Eloukabi et al., 2011). On désigne par subflorescence une structure de sel cristallisé se formant à l'intérieur du milieu poreux tandis qu'une efflorescence est du sel cristallisé se formant à la surface du milieu poreux

Comme cela est schématisé sur la figure I.2, le transport advectif des ions vers la surface induit par l'évaporation est généralement suffisant dans les expériences de séchage classiques pour provoquer un pic de concentration à la surface et donc la formation d'efflorescence (Huinink et al., 2002; Sghaier et al., 2007; Eloukabi et al., 2013).

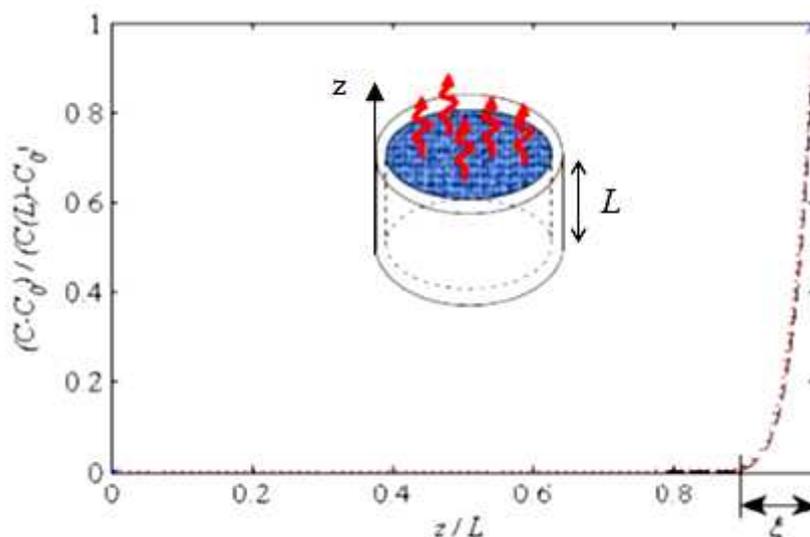


Figure I.2- Zone de gradient ou « région du pic ». Evolution typique de la concentration en sel le long de l'échantillon. Dans les situations étudiées, la distribution des ions au cours de l'évaporation est caractérisée par l'existence d'une zone de forts gradients de concentration

adjacente à la surface d'évaporation (située en $z = L$). La concentration est maximale à la surface. La taille caractéristique ξ de cette région varie au cours de l'évaporation.

De la subflorescence peut se former à une étape ultérieure du séchage quand la solution n'est plus hydrauliquement connectée à la surface du milieu poreux (phase du séchage où le front d'évaporation est à l'intérieur du milieu poreux).

L'évaporation à partir d'un milieu poreux contenant initialement une solution saline aqueuse est donc une situation riche en problèmes ouverts étant donné la complexité des couplages entre évaporation, transport des ions et cristallisation. Nous passons en revue quelques avancées récentes qui nous ont permis une meilleure compréhension des phénomènes.

L'objectif de ce manuscrit est d'illustrer ces différents couplages susmentionnés à partir d'expériences simples de séchage. Nous pensons en effet qu'il est essentiel de développer une meilleure compréhension du trio évaporation – transport – cristallisation avant de s'attaquer aux situations encore plus complexes où des dommages structuraux (fissuration, écaillage, etc.) se produisent (thèse de Maha Touati en cours en cotutelle avec l'INPT et que je co-encadre et dont la soutenance prévue en 2017). Parmi les questions de base à éclaircir, on peut notamment citer : l'évaporation est-elle plus rapide, identique ou plus lente en présence de sel par rapport au cas de l'eau pure ? Quel est l'impact de la concentration initiale en sel ? Quel est l'impact de la porosité (taille de grains constituant le milieu poreux. Le sel cristallise-t-il majoritairement à la surface du milieu poreux ou au contraire à l'intérieur ? Quel est l'impact des hétérogénéités à l'échelle des pores comme à l'échelle de Darcy sur les phénomènes ?

Des avancées sur ces questions ont été obtenues récemment. Nous les présenterons dans ce manuscrit.

Nos travaux peuvent être présentés en deux voies d'études. Une partie d'étude pour les cristaux de sel formés en surface des milieux poreux (l'efflorescence) et une seconde dédiée à celle du sel à l'intérieur du milieu poreux (subflorescence).

Donc la première partie de ce manuscrit est consacrée à l'efflorescence, on s'intéressera aux types d'efflorescences formés et leurs effets respectifs sur le taux d'évaporation. L'objectif est de comprendre l'interaction entre efflorescence et évaporation en rapport avec la concentration initiale en sel ainsi, la taille des billes constituant le poreux modèle, les conditions externes d'évaporation (humidité relative et température).

La seconde partie est consacrée à la subflorescence. Un cas d'étude menant à la formation majeure de subflorescence est présenté. Ensuite, les mécanismes de croissance de la subflorescence ont été déterminés et la corrélation entre croissance locale de la subflorescence et flux local d'évaporation a été démontrée. L'ensemble de ces résultats a apporté un éclairage nouveau et original sur la problématique étudiée.

Les résultats discutés ont été obtenus avec du chlorure de sodium, sel que l'on peut considérer comme simple car sa forme cristalline est anhydre dans les conditions usuelles de température et en plus il est d'un grand intérêt pratique.

BIBLIOGRAPHIE

Eloukabi, H., Sghaier, N., Prat, M., & Ben Nassrallah, S. (2011). Drying experiments in a hydrophobic model porous medium in the presence of a dissolved salt. *Chemical Engineering & Technology*, 34(7), 1085-1094.

Eloukabi, H., Sghaier, N., Ben Nasrallah, S., & Prat, M. (2013). Experimental study of the effect of sodium chloride on drying of porous media: The crusty–patchy efflorescence transition. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 56(1), 80-93.

Goudie, A., & Viles, H. *Salt weathering hazards*, 1997.

Hidri, F., Sghaier, N., Eloukabi, H., Prat, M., & Ben Nasrallah, S. (2013). Porous medium coffee ring effect and other factors affecting the first crystallisation time of sodium chloride at the surface of a drying porous medium. *Physics of Fluids (1994-present)*, 25(12), 127101.

Huinink, H. P., Pel, L., & Michels, M. V. A. (2002). How ions distribute in a drying porous medium: a simple model. *Physics of Fluids (1994-present)*, 14(4), 1389-1395.

Meakin, P. (1998). *Fractals, scaling and growth far from equilibrium (Vol. 5)*. Cambridge University press.

Moldrup, P., Olesen, T., Komatsu, T., Schjonning, P., & Rolston, D. E. (2001). Tortuosity, diffusivity, and permeability in the soil liquid and gaseous phases. *Soil Science Society of America Journal*, 65(3), 613-623.

Nachshon, U., Weisbrod, N., Dragila, M. I., & Grader, A. (2011). Combined evaporation and salt precipitation in homogeneous and heterogeneous porous media. *Water Resources Research*, 47(3).

Pel, L., Huinink, H., & Kopinga, K. (2002). Ion transport and crystallization in inorganic building materials as studied by nuclear magnetic resonance. *Applied physics letters*, 81(15), 2893-2895.

Peysson, Y. (2012). Permeability alteration induced by drying of brines in porous media. *The European Physical Journal Applied Physics*, 60(02), 24206.

Shahidzadeh, N., & Desarnaud, J. (2012). Damage in porous media: role of the kinetics of salt (re) crystallization. *The European Physical Journal Applied Physics*, 60(02), 24205.

Sghaier, N., Prat, M., & Ben Nasrallah, S. (2007). On ions transport during drying in a porous medium. *Transport in porous media*, 67(2), 243-274.

CHAPITRE II

BANCS DE MANIPULATIONS ET ECHANTILLONS CONÇUS

Dans le cadre de séchage en poreux modèle 2D et 3D, des expériences de séchages dans des ambiances conditionnées tout en menant la visualisation de l'apparition du sel et son évolution ainsi que la mesure de la diminution de masse au cours du temps ont été menées. Ces expériences permettent d'apporter des éléments de validation ou de compréhension des phénomènes liés à l'évaporation – cristallisation.

Dans ce chapitre, nous présentons en premier lieu les différents micromodèles à bases de billes en verre conçus et utilisés au cours de nos recherches pour mener les expériences susmentionnées.

En second lieu, nous présentons les enceintes de conditionnement utilisés dans nos travaux qui existent à présent au LESTE et dont j'étais à l'origine de conception et j'ai participé de près au suivie de leur fabrication.

En fin nous exposons le dispositif expérimental permettant la pesé et la visualisation des échantillons au cours du séchage ainsi que la procédure expérimentale.

II.1. MICROMODELES

Les expériences de séchage sont réalisées avec plusieurs types de micromodèles qu'on a fabriqués pour répondre à nos besoins et à nos attentes des expériences :

- Des échantillons poreux en plexiglas/ou téflon de forme cylindrique qui consistent en des empilements aléatoires de billes en verre approximativement sphériques non monodisperses.

- Ou des micromodèles bidimensionnels formés par une monocouche de billes disposées aléatoirement entre deux plaques de verres en vue de pouvoir observer d'éventuelles subflorescences,

L'un ou l'autre des poreux micromodèles est initialement saturé par une solution saline.

II.1.1. Micromodèle cylindrique en plexiglas/Téflon

Ce premier micromodèle est un récipient usiné dans le Plexiglas/ou téflon en forme de cylindre (Fig. II.1). Le Plexiglas, a été choisi parce qu'il présente un angle de contact avec la solution relativement important, de l'ordre de 80° qui a tendance à croître légèrement avec la concentration du sel (sghaier et al., 2006). Avec un usinage lisse des parois intérieures de ce micromodèle, un tel angle de contact empêche la formation des films parasites mouillant les parois de l'échantillon.

Mais il s'est avéré que même avec le plexiglas des films liquides persistent d'où on a fait recourt à des manipulations en utilisant un échantillon en téflon car le téflon présente un angle de contact avec le sel qui est de l'ordre de 109° voir (sghaier et al., 2006).

Ensuite, on remplit ce récipient cylindrique de billes en verre. Six gammes de diamètres de billes ont été utilisées [5-50 μm], [50-62 μm], [100-160 μm], [200-250 μm], [250-270 μm], 300 μm . Auxquelles on réfère respectivement par, gamme #1, #2, #3, #4, #5 et #6. Le micromodèle ainsi obtenu est un milieu tridimensionnel (Fig. II.1).

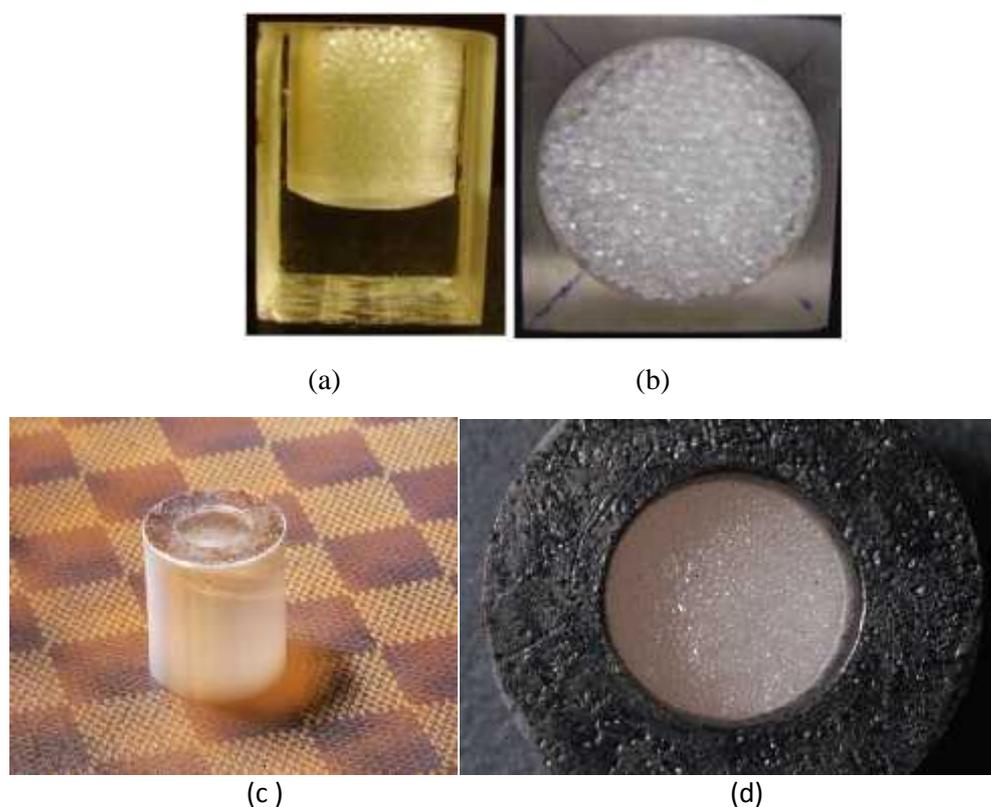


Figure II.1- Echantillon cylindrique : (a)- plexiglas vue de côté, (b)- plexiglas vue de haut, (c)- téflon vue de côté, (d)- téflon vue de haut

L'échantillon est préparé en mélangeant les billes avec une solution aqueuse de Chlorure de Sodium NaCl de concentration donnée dans un récipient pour obtenir une pâte visqueuse saturée. Pour les expériences réalisées dans Eloukabi et al. (2013), ces masses et la masse de solution ne sont pas fixées. L'étude était qualitative. Tandis que dans des études postérieures (Hadj Abdallah, 2013), les quantités de matières initiales introduites dans le cylindre : quantités de billes et masse de solution sont contrôlées, l'analyse des résultats obtenus pourrait être quantitative.

La pâte (formée de billes et la solution saline) est versée dans le récipient cylindrique. L'ensemble est homogénéisé manuellement en le tapotant plusieurs fois sur un coin de la table. Très rapidement, l'échantillon est placé sur une balance de précision pour mesurer la perte de masse de solution dans une chambre à humidité relative et température contrôlées et en prenant des visualisations automatiques grâce à un appareil photo numérique piloté par ordinateur.

L'échantillon cylindrique en téflon sera qualifié dans ce manuscrit par échantillon de téflon tandis que celui en plexiglas par échantillon de plexiglas.

II.1.2. Micromodèle bidimensionnel

II.1.2.1. Micromodèle bidimensionnel simple

Ce second type de micromodèle préparé suite à la volonté d'observer ce qui se passe à l'intérieur du micromodèle (possibilité non offerte par le premier tridimensionnel). Ce second micromodèle est alors un milieu poreux modèle bidimensionnel formé par une monocouche de billes mono disperses de 1mm de diamètre disposées aléatoirement entre deux plaques de verres. Ces plaques et ces billes sont rendues hydrophobes suite à un protocole de silanisation (Sghaier et al., 2006) qui mène à un angle de contact de l'ordre de 100-107° (pour l'eau pure sans tenir compte de la solution saline).

En maintenant l'échantillon horizontalement, la taille des billes a été choisie de façon à ce que les effets de la gravité soient négligeables devant les effets capillaires.

Les billes sont collées à l'une des plaques à l'aide du Rhodorsil[®] RTV2 (un élastomère de silicone) de nature hydrophobe (angle de contact avec l'eau est de 115,76° et gardant cette propriété même en présence de solution saline) (Sghaier et al., 2006)

Les différentes étapes de fabrication du micromodèle :

- nettoyage des plaques et des billes de verre (silanisées) avec de l'éthanol et de l'acétone
- dépôt d'un film aussi fin que possible de substance adhésive (RTV) sur l'une des plaques.
- saupoudrer la plaque vêtue du film de RTV par les billes de verre silanisées.
- Eliminer le surplus de billes par retournement rapide de la plaque pour éviter les superpositions de billes
- fixer la deuxième plaque d'en haut sur les billes par les quatre coins en utilisant de la colle Araldite.

- Sceller les trois surfaces latérales avec du RTV en vue de ne laisser que l'ouverture supérieure pour l'évaporation.

Dans ce cas, Le micromodèle réalisé est transparent et étanche sur trois côtés (Fig. II.2).

La figure II.2 montre une vue de dessus de notre micromodèle. Un tel micromodèle contient approximativement 95×70 billes.

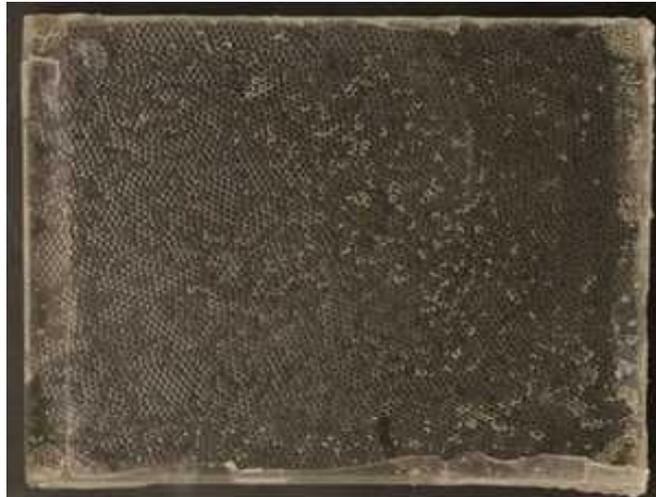


Figure II.2- Vue de dessus du micromodèle bidimensionnel

On passe ensuite à la saturation de notre poreux modèle à l'aide d'une cloche à vide pour le placer par la suite dans la chambre conditionnée sur la balance en lançant en ce moment même les prises de pesées, d'images, de température et d'humidité relative.

Il est à noter que le micromodèle est soigneusement aligné dans l'enceinte par rapport à un plan horizontal de façon à éviter tout effet de gravité sur l'évolution de la distribution des phases.

Ce micromodèle sera qualifié dans ce manuscrit par micromodèle bidimensionnel simple.

II.1.2.2. Micromodèle bidimensionnel avec extension

Pour favoriser la formation de subflorescence le micromodèle qualifié de micromodèle bidimensionnel simple décrit dans le précédent paragraphe est maintenant maintenu verticalement et on lui a raccordé une extension de largeur 10mm de même nature (hydrophobe) et même taille de billes pris en sandwichs entre les deux plaques, de verre (voir Fig. II.3). Cette couche supplémentaire ne contient aucune solution lorsque l'expérience commence. L'idée de l'ajout de cette couche avait pour origine que le fait d'augmenter la longueur de l'échantillon nous servira à limiter l'effet de la convection par rapport à la diffusion et par suite inhiber la formation des efflorescences et favoriser celle de subflorescence. Donc le but est de réduire le nombre de Peclet et donc de favoriser la diffusion par rapport au transport convectif et de créer une résistance aux transferts, favorisant la formation de subflorescences.

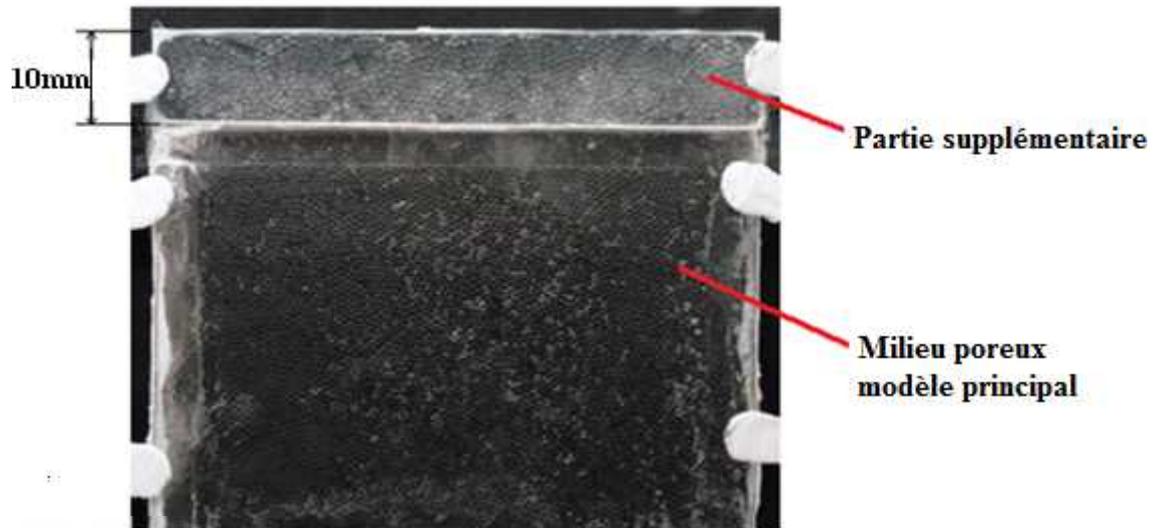


Figure II.3- Milieu poreux modèle principal totalement saturé en solution saline à concentration initiale $C_0 = 25\%$ et une couche de billes supplémentaire ne contenant aucun liquide au début de l'expérience.

II.2. ETUVE DE CONDITIONNEMENT

II.2.1. Etuve en plexiglas conditionnée avec le gel de silice ou le chlorure de lithium LiCl

Ayant besoin de conditions fixes de température et d'humidité relative, on a pensé à la conception d'une étuve de conditionnement permettant par la suite la visualisation du micromodèle au cours de la manipulation.

Cette première enceinte conçue n'est qu'une boîte rectangulaire de plexiglas. Pour maintenir les conditions dans l'étuve on a isolé les parois latérales de l'extérieur à l'aide d'une couche de laine de verre.

Pour fixer la température on a utilisé dans certaines manipulations une résistance d'aquarium qui permet de fixer la température à 30°C et dans d'autres manipulations on a vêtu les surfaces latérales intérieures d'un serpentin lié à un cryostat permettant de fixer la température de l'eau circulant dans le serpentin et donc la température qu'on désire dans l'enceinte (pour la majorité des manipulations réalisées dans cette étuve avec cette configuration de serpentin la température fixée est de 20°C).

Pour fixer l'humidité on a déposé au fond l'enceinte en couches une quantité suffisante de gel de silice sec (qu'on régénère au début de chaque manipulation) qui fixe l'humidité à 0% pour certaines manipulations et pour d'autres du chlorure de Lithium (LiCl) fixant l'humidité à 12% (voir figure 4). Ces faibles humidités sont choisies pour rendre rapides les manipulations de séchage.

L'humidité relative et la température sont enregistrées pendant les expériences en utilisant une sonde KimoVT300 installée à l'intérieur de la chambre et aucune évolution notable n'est marquée pendant l'expérience.



Figure II.4- Schéma de l'enceinte a) Dimensions b) Schéma du micromodèle installé dans l'enceinte avec le système de pesée et le serpentin permettant de contrôler la température et la couche de LiCl permettant de contrôler l'humidité relative dans l'enceinte.

La température et l'humidité étant des paramètres influençant le séchage, le transfert de masse et la cristallisation. Ce pendant l'utilisation de cette étuve reste limitée en termes de gammes d'humidités et de températures balayées nous avons pensé à concevoir une étuve plus perfectionnée qui nous permettra de balayer des températures de 20°C à 80°C et des humidités de 12% à 75%.

II.2.2. Etuve en tôle inoxydable

Cette enceinte a pour idée de base de choisir dans le diagramme psychrométrique la température sèche et celle humide selon la température et l'humidité désirées dans l'air (ambiance) intérieur à l'enceinte.

Cette enceinte contient un bain d'eau au fond dans lequel il y a un serpentin (échangeur 2 dans la figure II.5) lié à un cryostat permettant de modifier la température du bain et par conséquent de modifier la température humide de l'enceinte. Un autre serpentin isolé de l'extérieur grâce à une couche de laine de verre est mis en contact avec les parois latérales de l'enceinte. Ce serpentin lié à un cryostat permet de fixer la température de l'air sec dans l'enceinte. Ainsi cette enceinte permet de balayer une grande gamme de température et d'humidité. Un tableau était élaboré suite à plusieurs tests permettant de fixer une température et une humidité désirées en fixant la température de l'air sec et celle de l'air humide (voir tableau II.1).

Cette enceinte comme celle en plexiglas est munie de ventilateur pour brasser l'air dans l'enceinte. Elle est aussi munie d'une sonde KimoVT300 grâce à laquelle L'humidité relative et la température sont enregistrées et aucune évolution notable n'est marquée pendant nos expériences.

Le couvercle supérieur étant formé de deux plaques de verre d'épaisseur (5mm) s'éparées par de l'air qui servira en isolation. Les deux plaques sont munies d'une petite ouverture

pour permettre la remise de pression à celle atmosphérique. Le choix du verre est pour s'assurer qu'il permet la visualisation de manipulations réalisées dans l'enceinte avec une bonne qualité de prises d'images.

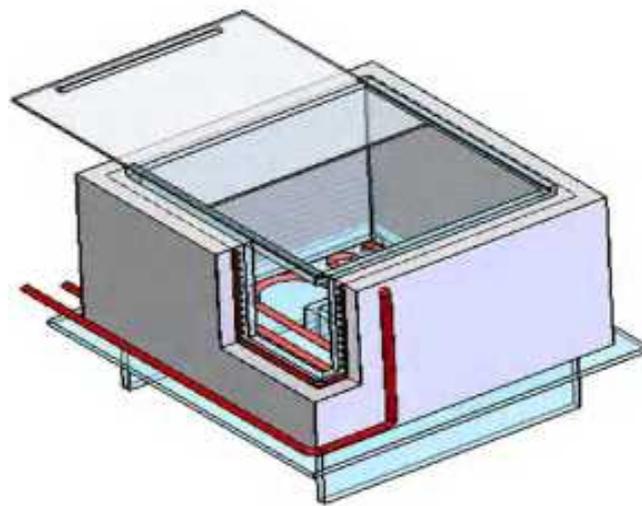
	Humidité relative dans l'enceinte (HR)	Premier cryostat (température humide)	Deuxième cryostat (température sèche)
Température dans l'enceinte T=35°C	31%	T=10°C	T=45°C
	51%	T=25°C	T=41°C
	61%	T=22°C	T=44°C
	71%	T=28,5°C	T=41°C

(a)

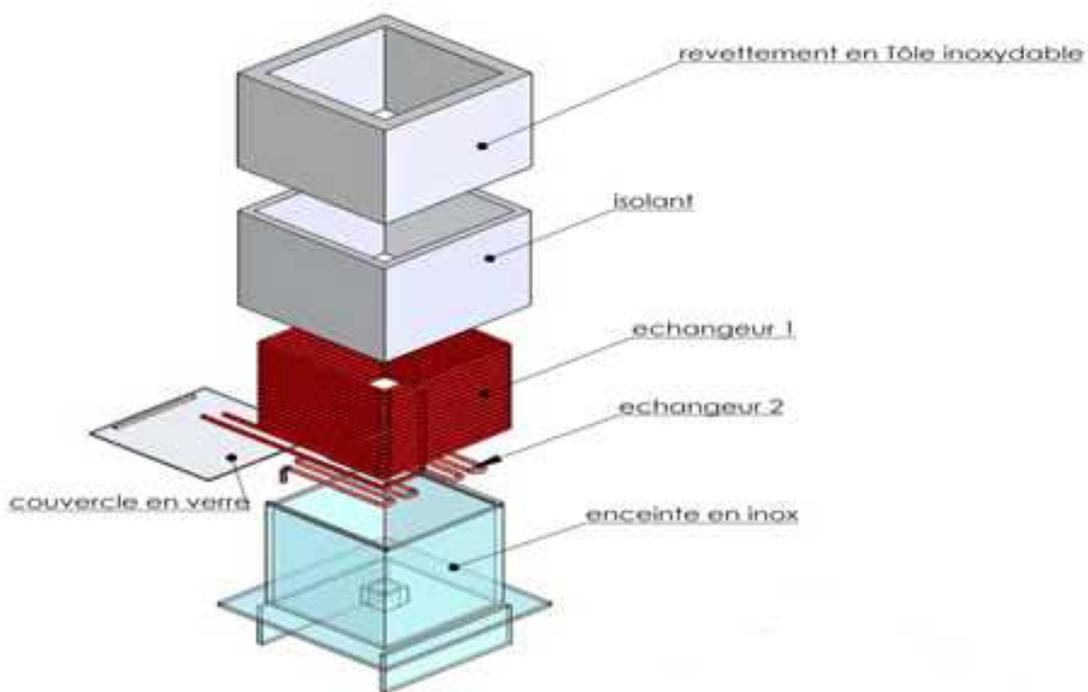
	Température dans l'enceinte (T)	Premier cryostat (température humide)	Deuxième cryostat (température sèche)
Humidité relative dans l'enceinte (HR=21%)	35°C	T=9°C	T=41,5°C
	50°C	T=33°C	T=60°C
	57°C	T=49°C	T=71°C
	64°C	T=57°C	T=80°C

(b)

Tableau II.1- Températures humides et Températures sèches imposées au premier et second cryostat pour (a) avoir une température dans l'enceinte de 35°C et diverses humidités relatives. (b) pour avoir une humidité relative de 21% et divers températures



(a)



(b)

Figure II.5- Schéma de l'enceinte en tôle inoxydable (a) schéma d'ensemble (b) schéma détaillé

II.3. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Le milieu poreux modèle est placé dans l'une des étuves (suivant l'expérience) sur une balance de précision Mettler-Toledo PB 3002-S avec une incertitude de 0.01g pour

mesurer l'évolution de masse de l'échantillon et par conséquent celle de la solution saturant l'échantillon au cours du temps; l'intervalle de temps étant de 1 ou 2 min pour les micromodèles cylindriques (selon les manipulations) et 5 min à 25 min pour celui bidimensionnel, toujours selon les expériences. Une acquisition automatique des données sur ordinateur est assurée.

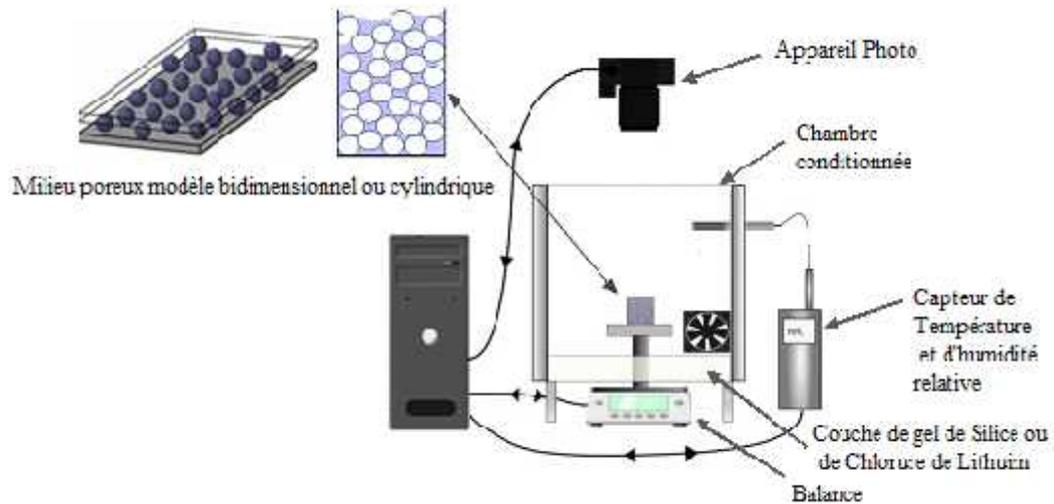


Figure II.6-Schéma du dispositif expérimental

L'humidité relative et la température sont enregistrées pendant l'expérience en utilisant une sonde KimoVT300 installée à l'intérieur de la chambre et aucune évolution notable n'est marquée pendant au cours d'une même expérience.

Un appareil-photo Nikon D100 avec une résolution de 3008 x2000 pixels est mis au-dessus du milieu poreux modèle (ou en face du micromodèle pour les expériences de subflorescence). Les images de l'efflorescence, qui se développe à la surface de l'échantillon cylindrique et sur le côté ouvert du micromodèle bidimensionnel, ou encore de la subflorescence à l'intérieur du micromodèle sont enregistrées ; avec une fréquence de 2min/image pour le cas du micromodèle cylindrique et de 15min/image pour le cas du micromodèle bidimensionnel en utilisant le logiciel d'acquisition Nikon Capture Control (version 3). En vue d'obtenir des images de bonne qualité (lumières homogène) deux précautions sont prises. La première est qu'un flash Elinchrom 300s est utilisé et il est synchronisé avec la prise d'image pour que l'éclairage soit adéquat et homogène. La deuxième précaution est que l'ensemble du dispositif expérimental est placée dans une chambre noire pour éviter les reflets et avoir une luminosité homogène ce qui facilitera par la suite le traitement de ces images.

II.4. PROCEDURE EXPERIMENTALE

La procédure expérimentale commence avec la préparation d'une solution saline à la concentration désirée.

La solution aqueuse de NaCl est préparée en ajoutant une certaine masse de sel m_{sel} à un volume donné V d'eau distillée. Afin d'obtenir la fraction massique initiale de sel dissous désirée C_0 (g de NaCl / 100g de solution), la masse m_{sel} peut être calculée à partir de la formule :

$$m_{\text{salt}} = \frac{C_0}{100} V \frac{\rho_e}{\left(1 - 0.7 \frac{C_0}{100}\right)}$$

Où ρ_e est la masse volumique de l'eau pure et C_0 est exprimée en %.

Cette solution servira à saturer le micromodèle suivant la méthode convenant pour chaque type de micromodèle voir méthode susmentionnée.

BIBLIOGRAPHIE

Ben Hadj Abdallah, A. (2013). Etude de la cristallisation lors de l'évaporation en milieu poreux en présence de sel dissous : Efflorescence, subflorescence et leur impact sur le flux d'évaporation. Mastère FS Tunis.

Eloukabi, H., Sghaier, N., Ben Nasrallah, S., & Prat, M. (2013). Experimental study of the effect of sodium chloride on drying of porous media: The crusty-patchy efflorescence transition. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 56(1), 80-93.

Sghaier, N., Prat, M., & Ben Nasrallah, S., (2006). On the influence of sodium chloride concentration on equilibrium contact angle. *Chemical Engineering Journal*, 122(1), 47-53.

CHAPITRE III

NATURE POREUSE DE L'EFFLORESCENCE/EFFLORESCENCE BARRIERE A LA DIFFUSION

Dans ce premier chapitre de cette partie d'étude dédiée à l'efflorescence, on se base sur une approche expérimentale mettant en jeu des milieux poreux modèles simples apportant des outils de compréhension ou de validation des phénomènes observés avant toute tentative de modélisation. Cette étude vient suite aux résultats de (Sghaier, 2006) qui a réalisé des manipulations de séchage dans des milieux poreux modèles transparents bidimensionnel hydrophiles. Cette étude a permis la visualisation des patterns d'invasion durant l'évaporation. En plus de la visualisation des patterns de séchage cette étude a montré une accélération du taux d'évaporation due à l'efflorescence de sel.

Mais cette étude reste restreinte par la considération d'une unique concentration initiale en soluté qui est ($C_0=25\%$ qui est proche de la concentration de saturation en NaCl C_{sat}) en plus du cas de référence d'eau pure. Aussi ces manipulations sont pour un milieu modèle ouvert de tous les côtés de façon que la vapeur puisse s'échapper de tous les côtés et que la manipulation soit rapide.

Ainsi, pour étudier plus en détails ce type de manipulations l'évaporation d'une solution aqueuse de NaCl dans un milieu poreux modèle bidimensionnel simple de nature hydrophobe qui est scellé cette fois sur trois côté (voir chapitre II bancs de manipulations et échantillons conçus) est étudiée expérimentalement. La considération de la nature hydrophobe du poreux modèle vise à obtenir un pattern de séchage simple (généralement un front liquide gaz assez compact) et limiter l'influence des films liquides secondaires qui rendent l'analyse plus compliquée (Camassel et al., 2005; Prat, 2006 ; Chauvet et al., 2009). Une large gamme de concentrations initiales est explorée, à savoir (0, 2.5, 5, 7.5, 12, 18, 20, 23 et 25%).

Le processus est caractérisé par la formation d'efflorescence à la surface du milieu poreux aussi bien que des subflorescences à l'intérieur.

III.1. CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les expériences de séchage dans cette partie sont réalisées avec deux milieux poreux modèles différents qui sont tous les deux de type micromodèle bidimensionnel simple (Voir chapitre II).

Les deux micromodèles diffèrent par l'emplacement des billes en verre puisque le modèle est obtenu en disposant aléatoirement les billes sur l'une des plaques de verre enduite par la couche de RTV (voir chapitre II).

Ces deux micromodèles différents qui sont utilisés seront qualifiés respectivement par micromodèle #1 et micromodèle #2.

Des expériences de séchages sont réalisées à l'aide des micromodèle #1 et micromodèle #2. On sature les deux différents échantillons (#1 et #2) par des solutions salines de NaCl à diverses concentrations et on mène les différentes manipulations de séchages pour les milieux modèles.

Grâce à notre étuve les conditions externes sont maintenues constantes une température de $(22\pm 1^\circ\text{C})$ et une humidité relative (RH= 12%) grâce à l'enceinte en plexiglas avec le LiCl (Voir chapitre II). Et grâce à notre système de visualisations des images sont prises à une cadence de 1image/5min.

Le séchage dans ce type de problèmes est essentiellement isotherme, pour ce type d'expériences et il est induit par le transfert de masse entre l'interface liquide-gaz (localisée à la surface ou à l'intérieur du milieu poreux) et l'air ambiant. Par conséquent, le taux d'évaporation, J , pour une position donnée de l'interface liquide-gaz varie comme :

$$J \propto (P_{VS} - P_{V\infty}) \quad (\text{III.1})$$

Où P_{VS} est la pression de vapeur partielle d'équilibre (au ménisque : interface phase liquide /phase gaz) et $P_{V\infty}$ est la pression de vapeur imposée dans l'air ambiant (de l'enceinte). $P_{V\infty}$ est la même pour toutes les expériences exposées dans ce chapitre.

III.2. EFFET DE LA CONCENTRATION INITIALE SUR LES PATTERNS DU SECHAGE

On présente ci-dessous les figures d'invasion de la phase gazeuse au même instant ; depuis le démarrage du processus d'évaporation, pour différentes concentrations initiales C_0 de la solution de NaCl pour les deux micromodèles #1 et #2 susmentionnés.

Comme illustré dans les figures III.1 et III.2, il y a une différence dans l'invasion du séchage entre micromodèle #1 et micromodèle #2. Comme représenté dans la figure III.1, l'invasion commence du côté droit du bord ouvert du micromodèle (bord en haut dans figure III.1) et se développe le long du bord du côté de droite dans le micromodèle #1, alors que la figure III.2 montre que l'invasion est plus centrale avec le micromodèle #2.

Cette différence n'est pas surprenante et elle est due aux différentes répartitions des billes dans chaque micromodèle. Le pattern est sensible au désordre local du milieu poreux et la distribution des billes change d'une réalisation d'un micromodèle à une autre. D'où la différence envisagée dans les patterns des micromodèles #1 et celui #2. Cela est supposé être différent dans des systèmes plus hydrophobes (angle de contact proche de 180°), pour lesquels un front de séchage plat est attendu quelle que soit la réalisation du modèle, par exemple (Chapuis et al., 2007) ou (Chraïbi et al., 2009).

Cependant dans les deux modèles, les visualisations montrent un pattern d'invasion compact sans piégeage ; chose qui caractérise le séchage dans les milieux poreux hydrophobes. Ceci est dû aux mécanismes contrôlant l'évolution de l'interface entre les deux fluides (liquide et gaz) dans l'espace des pores d'un milieu hydrophobe, voir (Chapuis et al., 2007) ou (Chraïbi et al., 2009).

III.2.1. Concentrations inférieures à une valeur de 12%

La comparaison des patterns obtenus pour l'eau pure et les solutions de NaCl dont la concentration initiale C_0 est inférieure à 12% (Fig III.1 et Fig III.2) montre que les patterns d'invasion (pris à un même instant $t=18$ heures pour le micromodèle #1 et $t=23$ heures 39 min pour le micromodèle #2) pour l'eau pure et les solutions de NaCl sont assez semblables.

Ce résultat est confirmé pour les deux micromodèles poreux. Il peut être conclu que les patterns d'invasions ne sont pas affectés par la présence de sel tant que l'efflorescence n'est pas encore formée.

Le fait que les patterns sont assez semblables indépendamment de la fraction massique initiale du sel est bien cohérent avec le fait que les seuils de la pression capillaire locale contrôlant l'invasion ne changent pas sensiblement avec la concentration du sel, voir (Chapuis et al., 2007) et (Chraïbi et al., 2009) pour plus de détails sur le séchage dans les milieux poreux hydrophobes.

En effet ces seuils de pression capillaire ne dépendent de la concentration en sel qu'à travers le produit $\sigma \cos\theta$, où σ est la tension de surface et θ est l'angle de contact de la solution avec la surface hydrophobe.

Or, les mesures des angles de contact sur une surface de verre silanisée reportée dans (Sghaier et al., 2006) indiquent des variations négligeables de l'angle de contact aussi bien que le produit $\sigma \cos\theta$ avec la concentration du sel.

Pour les concentrations supérieures à 12%, le pattern est encore compact. D'où les règles d'invasion locales ne sont pas encore modifiées (cohérent avec le fait que le produit $\sigma \cos\theta$ varie peu avec la concentration du sel).

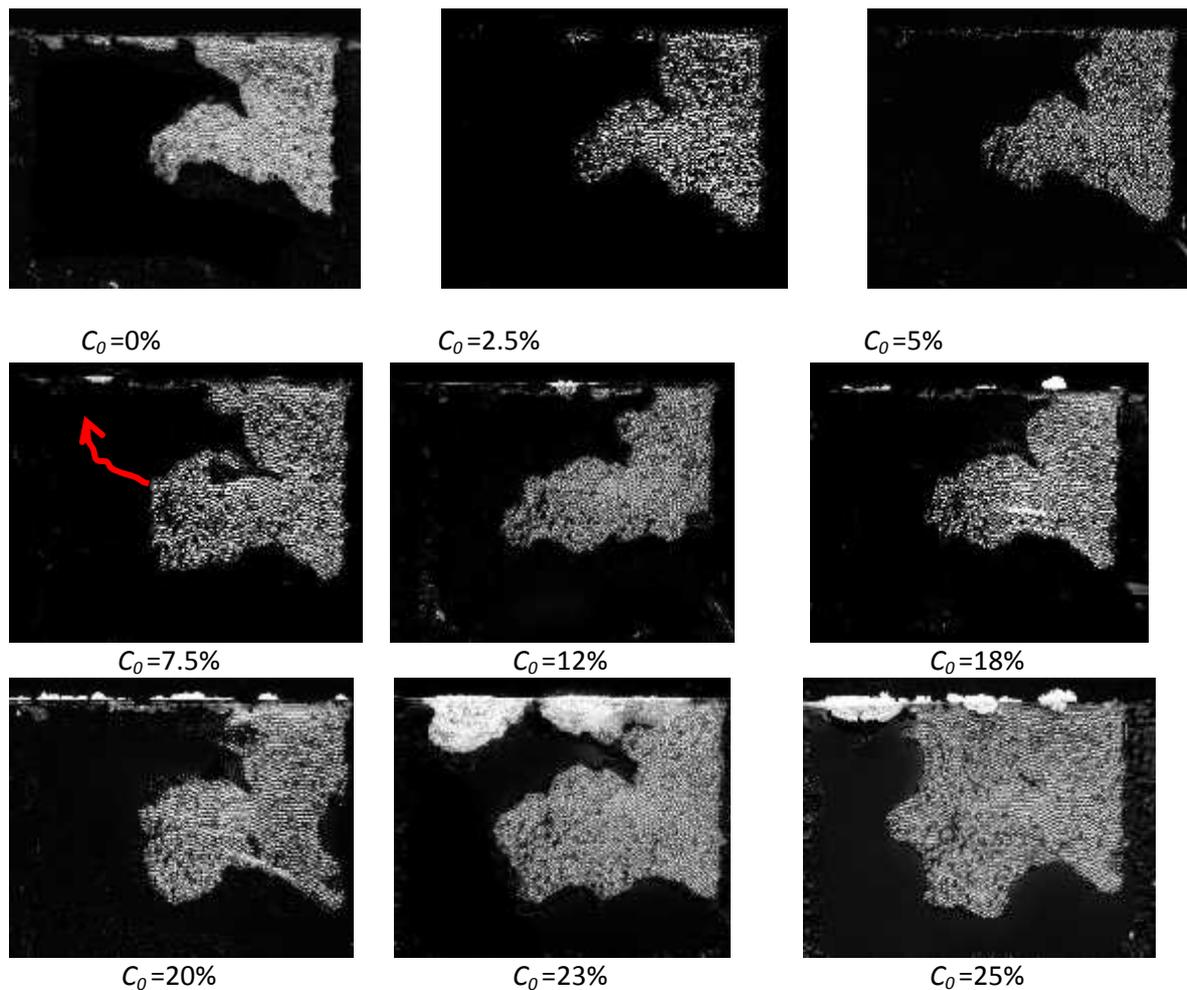


Figure III.1- Patterns du séchage dans le micromodèle #1 à $t = 18$ heures pour différentes concentrations initiales C_0 de la solution. Les zones les plus sombres sont occupées par la phase liquide. Les zones claires sont les zones envahies par le gaz. Les zones blanches sur certaines images correspondent à l'halite (la forme cristalline de NaCl). La flèche ($C_0=7.5\%$) schématise le transport convectif du sel dans une région saturée du micromodèle (entre l'interface phase liquide/phase gaz et l'air environnant).

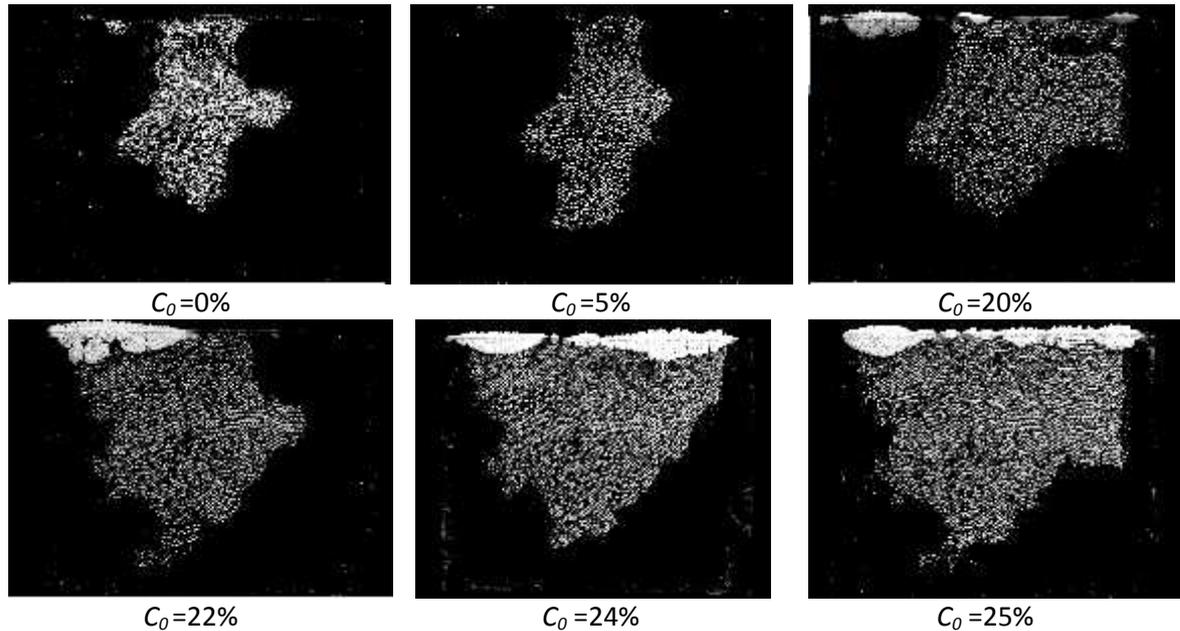


Figure III.2- les patterns de séchage dans le micromodèle #2 à t=23 heures 39 min pour différentes concentrations initiales en NaCl. Les zones les plus sombres sont occupées par la phase liquide. Les zones claires sont les zones envahies par le gaz. Les zones blanches sur certaines images correspondent à l'efflorescence de l'halite.

III.2.2. Concentrations supérieures à une valeur de 12%

À partir des images des Fig. III.1 et Fig. III.2, choisies pour un même temps au cours du séchage (18 heures pour Fig. III.1 et 23 heures 39 minutes pour Fig. III.2), on note pour les concentrations assez élevées (>12%) une formation intense d'efflorescences et que la fraction de l'espace de pores envahie par la phase gaz augmente avec la concentration (c'est particulièrement visible dans Fig. III.2). Ce qui nous laisse dès maintenant émettre l'hypothèse que l'efflorescence a probablement accéléré le séchage, chose confirmée en suite par les cinétiques de séchage (section III. 4) et aussi par la structure poreuse de cette efflorescence montrée dans (sghaier et al., CFM 2013) et exposée dans la section (section III.4).

A la fin de cette première partie d'analyse des patterns nous concluons que la présence de sel ne change pas le pattern d'invasion (d'où le pattern pour une saturation donnée est à peu près le même quel que soit la concentration initiale) mais la formation d'efflorescence influe la cinétique du séchage.

Du moment où les résultats sont semblables pour les deux modèles, nous nous concentrons dans ce qui suit sur les résultats obtenus avec le micromodèle #1 dont les patterns sont ceux illustrés dans la figure. III.1.

III.3. TEMPS D'APPARITION D'EFFLORESCENCE

III.3.1. Estimation du nombre de Peclet et cohérence avec la formation d'efflorescence

Comme discuté dans plusieurs travaux antérieurs, par exemple (Sghaier et al., 2007, Sghaier et al., 2009), un ion dans la fraction de l'espace des pores occupé par la phase liquide se déplace non seulement sous l'effet Brownien (diffusion) mais aussi il est entraîné par le liquide (convection induite par l'évaporation dans le liquide).

Alors que la diffusion a tendance à étendre uniformément les ions dans l'espace, la convection transporte les ions vers la surface d'évaporation où ils s'accumulent et forment éventuellement l'halite quand la fraction massique des ions atteint la fraction massique de saturation ($C = 26,4\%$). On suppose dans cette étude qu'il n'y a pas sursaturation, hypothèse utilisée au début de nos travaux de recherche mais certaines études ultérieures montrent que dans certains cas de NaCl de sursaturations sont notés.

Comme discuté dans (sghaier and al, 2007), l'équation gouvernant le transport des ions du sel dissous dans la solution est donc celle de convection-diffusion instationnaire qui s'écrit comme :

$$\frac{\partial(\dots) \nabla C}{\partial t} + \nabla(\dots) \nabla UC = \nabla(\dots) \nabla D_s^* \nabla C \quad (III.2)$$

Où ϵ est la porosité du milieu poreux, C est la fraction massique moyenne du sel dissous, D_s^* est le coefficient de diffusion effective du sel dissous dans le liquide, ρ_ℓ est la masse volumique de la solution et U est la vélocité interstitielle moyenne du liquide.

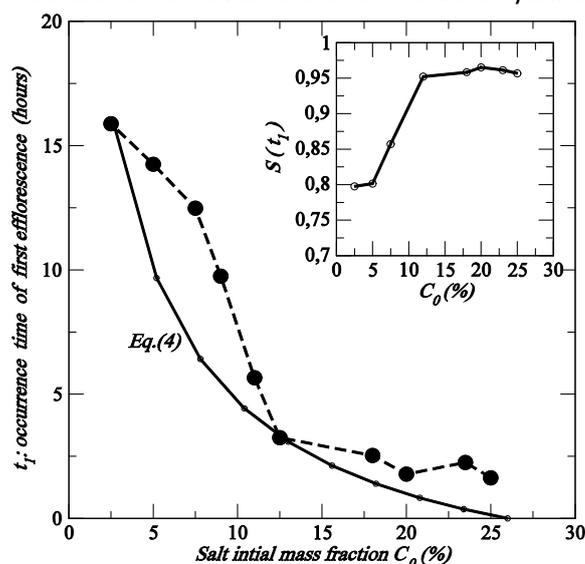


Figure III.3-Temps du début de l'efflorescence en fonction de la concentration de solution de NaCl initiale C_0 . Les grands points noirs sont pour les données expérimentales. La courbe a étiquette Eq.(4) est une prédiction théorique (voir le texte). L'encart montre l'évolution de la saturation au début de l'efflorescence en fonction de C_0 .

Le fait que les effets convectifs sont dominants ici peut être montré comme suit. Comme on peut voir clairement à partir des figures III.1 et III.2, le front du séchage peut être décomposé en deux parties : un front de séchage interne et un front de séchage à la surface (entrée).

La densité du flux d'évaporation est supposée être beaucoup plus importante au front à la surface comparée à celle le long du front interne à cause de la diffusion de vapeur supplémentaire ; résistance interne dans la région sèche du milieu poreux.

Ceci induit un transport convectif entre les points les plus avancés à l'intérieur du modèle du front interne du séchage et le front à la surface (ceci est schématisé sur la figure III.2 pour la concentration $C_0 \approx 7.5\%$). Or comme discuté plus en détail dans (Sghaier and al, 2007 ; Huinink et al., 2007), la compétition entre effets convectifs et ceux diffusifs peut être caractérisée par le nombre Peclet qui s'écrit comme suit :

$$Pe = \frac{UL}{D_s^*} \quad (\text{III.3})$$

Où U la vitesse caractéristique du flux induit dans le milieu poreux, L la longueur du milieu poreux (7 centimètre), et D_s^* le coefficient de diffusion effective qui est pour le sel dissous ($D_s^* \approx 1.3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$).

Considérons que le front de surface occupe la moitié du bord ouvert (nous voulons seulement un ordre raisonnable du nombre de Peclet), alors on obtient

$$U \approx \frac{\frac{dm}{dt}}{\rho_\ell \cdot 0.5W \cdot h'}$$

Où ρ_ℓ la masse volumique de la solution ($\approx 1000 \text{ kg/m}^3$), W la largeur du milieu poreux modèle (9.5 cm) ; h' son épaisseur (1mm) et $\frac{dm}{dt}$ la vitesse d'évaporation, qui peut être déduite à partir des pentes des courbes du début de séchage qui sont tracées dans la figure III.4. Ce qui donne $Pe \approx 60$.

Comme dans la plupart des expériences du séchage sous conditions normales, la conclusion est que ces effets convectifs sont dominants dans nos expériences.

D'où la formation d'efflorescence qui résulte du fait que le transport convectif des ions vers la surface d'évaporation l'emporte sur celui diffusif. Cette estimation est cohérente avec nos figures III.1 et III.2, qui montrent une formation de sel à la limite du domaine poreux et sur le sommet de la plaque de verre supérieure du poreux modèle et donc le sel se forme en efflorescence.

Puisqu'il existe un flux entre les ménisques internes et les ménisques de la surface, cela veut dire que la pression dans le liquide juste derrière un ménisque du front interne est plus grande que la pression derrière le ménisque du front de surface. Et comme le système est hydrophobe, ces deux pressions sont plus grandes que la pression dans la phase gaz (atmosphérique) (la situation est réellement plus subtile à cause de la forme

des passages entre deux billes convergeant-divergeant, par exemple (Hilden et al., 2003) mais qui n'est pas considéré ici pour simplifier). Les rayons de courbure du ménisque sont par conséquent en moyenne plus petits tout le long du front interne (donc menant à une plus grande pression dans le liquide) comparés à ceux sur le front de surface.

III.3.2. temps du début d'efflorescence

La figure III.3 montre l'évolution du temps marquant l'apparition de la première efflorescence en fonction de la concentration initiale de la solution (le temps du début de l'efflorescence est déterminé à partir du traitement automatique, avec Matlab, des images du micromodèle au cours du séchage, dès qu'un pixel est blanc il est détecté et l'image qui lui correspond donnera le temps de la première cristallisation).

Ce temps est aussi rapporté dans la Table III.1. Le temps d'occurrence de l'efflorescence baisse avec la concentration initiale en sel. L'évolution est loin d'être linéaire et trois parties principales peuvent être distinguées sur la courbe (Fig. III.3). Pour une concentration initiale plus grande que 12%, l'évolution du temps du début de l'efflorescence avec C_0 est relativement faible. Puis, il y a une augmentation considérable jusqu'à la concentration 7.5% et puis encore une variation plus lente du temps du début de l'efflorescence pour les concentrations inférieures à 7.5%.

C_0 (%)	t_1 (début de l'efflorescence) (hrs)	t_2 (fin de la période du séchage rapide)(hrs)	t_3 (efflorescence déconnectée) (hrs)
0.	-	65	65
2.5	15.88	92	78
5	14.25	82	124
7.5	12.48	-	110
12	3.25	52	52
18	2.53	69	71
20	1.78	51	65
23	2.25	38	47
25	1.63	23	23

Table III.1- Les temps t_1 , t_2 et t_3 en fonction de la concentration initiale en sel; le temps t_2 correspond à la fin de période du séchage rapide dans les courbes représentées dans Fig. III. 4 a et b. Un tel temps n'est pas observé pour la courbe qui correspond à $C_0 = 7.5\%$.

Les résultats rapportés dans la figure III.4 peuvent être discutés comme suit. Nous savons à partir de plusieurs études antérieures, par exemple (Sghaier et al., 2007, Sghaier et al., 2009), que le transport du sel est un processus transitoire pendant le séchage, c.-à-d. le temps caractéristique pour que le sel atteigne un état de distribution stable n'est pas petit comparé au temps du séchage. Cet aspect est discuté dans (Guglielmini et al., 2009), qui fournit l'équation suivante pour estimer le temps de cristallisation à partir de l'analyse d'une solution de l'équation. (III.2),

$$C_{sat} = S_0 C_0 \left[1 + \frac{P_e^2}{(1 - Pe\ddagger)^2} \right] \quad (III.4)$$

Où $C_{sat} \approx 26.4\%$ est la concentration de saturation du sel (il est attendu que la cristallisation se produit quand la concentration du sel est très proche de C_{sat} , en considérant que l'effet de la sursaturation avec le NaCl est négligeable), S_0 est la saturation initiale (fraction de l'espace des pores occupée par la solution), \ddagger est le temps de cristallisation (sans dimension) défini comme $\ddagger = tD^* / L^2$. L'équation (III.4) est pour une situation plus simple que celle correspondante à nos expériences, à savoir une situation classique de séchage monodimensionnel pendant la période du taux de séchage constant (dans nos expériences, on s'attend à un champ 2D de vitesse puisque l'invasion de la phase gaz se développe dans la région du côté droit du micromodèle).

Donc, on ne s'attend pas à une prédiction exacte de nos résultats expérimentaux à partir de l'équation (III.4). Le point important retenu de l'équation (III.4) est que le temps de la cristallisation est une fonction non-linéaire de la concentration initiale même pour la situation 1D notamment plus simple. Ceci est illustré dans Fig. III.4, qui montre les résultats obtenus à partir de l'équation (III.4) pour un nombre Peclet de 20 en prenant $L = 0.07\text{m}$ et $D_s^* \approx 10^{-9}\text{m}^2/\text{s}$. Comme on peut bien constater, cela mène à une évolution importante non-linéaire du temps de la cristallisation qualitativement similaire avec les résultats expérimentaux.

Malgré qu'on a considéré un nombre de Peclet trois fois plus petit que celui estimé dans l'expérience l'accord quantitatif n'est toujours pas très bon. Il faudra donc développer une beaucoup plus réaliste comparaison en résolvant l'équation (III.4) numériquement dans la région saturée du milieu poreux modèle pendant le séchage au lieu de considérer la simple solution 1D qui mène à l'équation (III.4). Ce travail numérique est cependant au-delà de l'étendue de la présente étude. L'évolution non-linéaire fournie par l'équation (III.3) est clairement une motivation pour le développement d'un tel travail numérique, les résultats expérimentaux reportés dans Fig. III.3 peuvent être vus comme une première indication de la validité de l'analyse développée dans (Guglielmini et al., 2008).

III.4. ACCELERATION DU SECHAGE DUE A L'EFFLORESCENCE /NATURE POREUSE DE L'EFFLORESCENCE /AUGMENTATION DE LA SURFACE D'ECHANGE

III.4.1. Accélération du séchage due à l'efflorescence

Les figures III.4a (concentrations initiales inférieures à 12%) et III.4b (concentrations initiales supérieures à 7.5%) montrent l'évolution de la masse m d'eau évaporée au cours du temps pour différentes concentrations initiales (modèle #1). Deux périodes principales peuvent être distinguées: une première période (période de séchage rapide) caractérisée

par une perte de masse considérable, une deuxième période du séchage pendant laquelle le séchage est beaucoup plus lent (période du séchage lente). La transition entre les deux périodes est plutôt escarpée pour toutes les concentrations exceptionnellement pour la concentration 7.5% (ce qui pose une question à résoudre).

Nous rappelons que l'activité de l'eau d'une solution de NaCl diminue quand la concentration de la solution augmente (la pression de vapeur d'une solution aqueuse de NaCl saturée dans les conditions normale de températures est égale à 75% de la pression du vapeur de l'eau pure). D'où, d'après l'équation (III.1), un séchage plus lent que l'eau pure est attendu pour les solutions de NaCl. C'est en effet ce qui est observé pour les concentrations inférieures à 12% (Fig. III.4a).

Pour des solutions plus concentrées (Fig. III.4b), c.-à-d. $C_0 \geq 12\%$, l'impact de réduction de l'activité de l'eau est encore discernable mais seulement pendant le tout début du séchage (jusqu'au temps t_1 , qui dépend légèrement de la concentration initiale de la solution puisque le temps du début d'efflorescence change sensiblement pour les plus grandes concentrations, comme le montre la figure III.3).

Puis, comme montré sur Fig.III.4b, entre les temps t_1 et t_2 , le séchage est considérablement plus rapide pour les solutions les plus concentrées. Ce temps est reporté dans Table III.1. Il correspond aux points de passage de la phase rapide à la phase du séchage lent. Le taux moyen du séchage entre les temps t_1 et t_2 tend à augmenter avec la concentration. Le plus grand taux du séchage dans cette période est par conséquent obtenu pour la plus grande concentration initiale ($C_0 = 25\%$). Le résultat le plus remarquable est que la masse évaporée est plus élevée que celle pour le cas de l'eau pure sur une grande durée pour toutes les concentrations montrées (voir le zoom dans Fig. III.4b). C'est exactement le contraire de ce qui est attendu de la considération de la réduction d'activité de l'eau avec la concentration, Eq. (III.1) (plus grande la concentration, plus faible la pression de vapeur d'équilibre P_{vs}). Aussi, on note que la majorité de la perte de masse prend place durant la période du séchage rapide entre t_1 et t_2 et que l'efflorescence se développe pendant cette période.

Ceci est confirmé par les patterns d'invasion au temps $t = 18$ heures représentés dans Fig. III.1. Notez que le temps $t = 18$ heures est entre les temps t_1 et t_2 pour toutes les concentrations plus grandes que 12%, voir Fig. III.4b. Comme peut être vu à partir de la Fig.III.1, l'extension de la zone sèche est clairement plus importante pour les concentrations 23% et 25% que pour les faibles concentrations aussi bien que pour l'eau pure. Ce phénomène est expliqué par la nature poreuse de l'efflorescence qui se forme à la limite du milieu poreux.

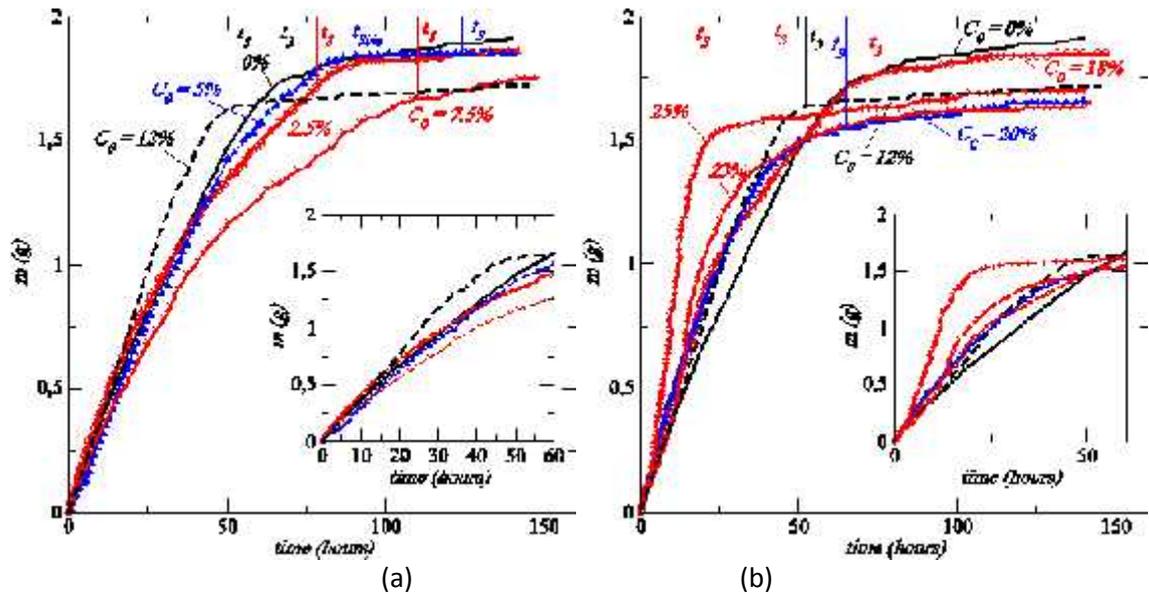


Figure III.4- Diminution de masse au cours du temps a) pour l'eau pure et les concentrations initiales de NaCl inférieures à 12%. L'encart montre un zoom des 60 premières heures. b) pour l'eau pure et les concentrations initiales de NaCl plus grandes que 7.5%. L'encart montre un zoom des premières 60 heures. Le temps t_3 est le temps de la déconnexion de l'efflorescence (quand l'efflorescence cesse d'être connectée à la phase liquide à l'intérieur du milieu poreux)

III.4.2. Nature poreuse de l'efflorescence

La nature poreuse de l'efflorescence peut être mise en évidence par plusieurs techniques. L'existence des pores dans l'efflorescence peut être montrée par les techniques du microscope à balayage électronique (Sghaier, 2006) et celle de la tomographie des rayons X (Sghaier et al., 2009). Une expérience aussi à l'échelle du macroscopique consiste à mettre une efflorescence sèche formée sur une plaque de verre en contact avec une solution aqueuse saturée de NaCl (Sghaier, 2006 ; Bouguerra, 2011). Le liquide envahit spontanément l'efflorescence en quelques secondes (voir le chapitre IV pour plus de détails).

III.4.3. L'efflorescence augmente la surface d'échange

Comme expliqué plus en détails dans (Sghaier et al., 2009), l'efflorescence pompe par capillarité la solution jusqu'à sa surface externe. La plus grande surface d'échange avec l'air externe fournie par la croissance de l'efflorescence à l'extérieur du milieu poreux surcompense la réduction de l'activité de l'eau due à la présence du sel et mène à un taux du séchage plus important. Donc l'effet de l'efflorescence sur la vitesse de séchage pour $t \leq t_2$ peut être résumé qualitativement par l'équation,

$$J \propto A(P_{vs} - P_{v\infty}) \quad (III.5)$$

Cette équation exprime que le taux d'évaporation J est proportionnel à la force motrice $(P_{vs} - P_{v\infty})$ (transfert de masse dans la phase gaz) et la surface d'évaporation A . Il devrait être compris ici qu'on néglige la fraction de l'interface liquide-gaz dans le milieu poreux (qui contribue peu à l'évaporation à cause de la grande résistance interne associée au transport de vapeur par diffusion dans le milieu poreux). D'où $A \approx A_{ext}$, où A_{ext} est la partie de l'interface liquide-gaz qui n'est pas à l'intérieur du poreux. En l'absence de l'efflorescence, A_{ext} est égale à la surface mouillée du milieu poreux. Mais en présence d'efflorescence A_{ext} est la surface d'évaporation qui est localisée à la périphérie externe de l'efflorescence. D'où A_{ext} augmente avec l'efflorescence et surcompense la diminution de $(P_{vs} - P_{v\infty})$ avec la concentration du sel.

Naturellement, ceci est juste un résumé de façon qualitative de l'effet de l'efflorescence vu que le développement 3D de l'efflorescence change la structure du champ de la concentration de vapeur autour du milieu poreux modèle (en d'autres termes, réellement le flux d'évaporation n'est pas simplement proportionnel à la surface externe d'efflorescence). Ceci peut être admis en considérant que l'effet net de l'efflorescence est d'augmenter la surface "effective" de l'évaporation

III.4.4. La déconnexion de l'efflorescence

Du fait que la capillarité est responsable du transport d'eau dans l'efflorescence, on s'attend à ce que l'effet capillaire pompant s'achève quand l'efflorescence n'est plus connectée à la solution contenue dans le milieu poreux. En d'autres termes, le temps t_2 qui marque la fin du séchage rapide sur la cinétique de séchage devrait correspondre au temps quand la phase liquide cesse d'alimenter la surface du milieu poreux (et par conséquent l'efflorescence) qu'on a qualifié de t_3 .

Ce temps particulier est connu sous le nom de t_3 et peut être identifié à partir des images de la distribution des phases. Ce temps est reporté dans Table III.1 avec les temps t_1 et t_2 et il est indiqué dans la Fig. III.4 pour plusieurs concentrations. Comme peut être vu (valeur en rouge de la table III. 1), t_2 et t_3 se coïncident très bien pour les concentrations initiales 0%, 12%, 18% et 25%. D'où le changement de pente dans les courbes dans les figures III.4a et III.4b correspond à la déconnexion hydraulique. Le séchage cesse d'être rapide dès que l'efflorescence se déconnecte de la solution.

Mais pour les concentrations 2.5%, 7.5%, 20% et 23% les temps t_2 et t_3 coïncident moins. Il faut noter que pour ces concentrations le changement de courbures dans les courbes de séchage est clairement marqué ce qui rend la localisation de t_2 sur la courbe du séchage plus arbitraire.

La situation est plus ambiguë pour $C_0 = 5\%$, pour la phase liquide à partir de deux amas distincts au temps t_{3bis} avec un amas principal large loin de l'efflorescence et un autre beaucoup plus petit attaché à cette dernière. L'efflorescence a cessé de grandir quand ce petit amas s'est évaporé. Cela correspond au temps t_3 . Les deux temps sont indiqués dans Fig. III.4a et il peut être vu que la phase lente du séchage débute au temps t_{3bis} , donc avant le temps t_3 .

Il est bien sûr désirable de prédire la concentration initiale au-dessus de laquelle l'augmentation des vitesses de séchage est obtenue. Comme le montre Fig. III.3, nos résultats suggèrent que cela est lié au temps du début de l'efflorescence. L'écart dans Fig. III.3 indique que l'effet d'augmentation du taux du séchage ($C_0 \geq 12\%$) est observé seulement quand la saturation du système est encore très grande au début de formation de l'efflorescence (la saturation S caractérise la fraction de l'espace des pores occupée par la phase liquide et elle est définie ici simplement comme $S(t) = \frac{m_0 - m(t)}{m_0}$, où $m(t)$ est la masse d'eau évaporée au temps t et m_0 est la masse initiale d'eau dans le milieu poreux. On devra admettre, cependant, qu'une explication rigoureuse manque.

III.5. L'EFFLORESCENCE: BARRIERE A LA DIFFUSION

Pour $t > t_3$ l'efflorescence cesse d'être reliée hydrauliquement à l'eau contenue dans les pores du milieu poreux et sèche (c'est visible à partir du changement dans la couleur de l'efflorescence qui devient plus blanche quand elle sèche).

En conséquence, l'efflorescence est supposée éventuellement former une barrière poreuse au transport par diffusion de la vapeur entre le ménisque à l'intérieur du milieu poreux et l'air environnant. Dans cette phase, l'évolution de l'efflorescence s'est achevée et l'efflorescence conserve sa forme jusqu'à la fin du séchage. Ceci est illustré dans la figure III.5, qui montre l'efflorescence pour la manipulation correspondant à $C_0 = 25\%$ (micromodèle#1) à la fin de la période du séchage rapide ($t : t_2 - t_3$) (Fig.III. 5a) et à la fin du séchage (Fig. III. 5b).

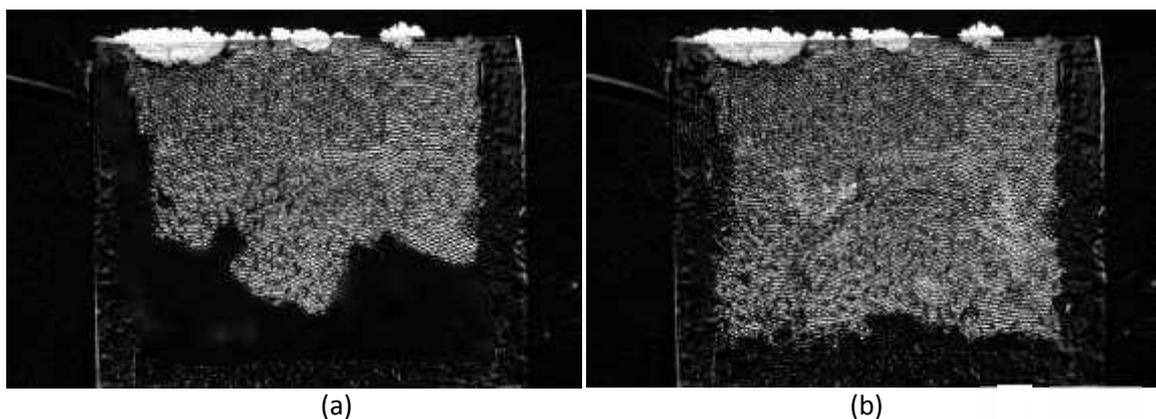


Figure III. 5- L'efflorescence (zones blanches en haut) pour le micromodèle #1 et $C_0 = 25\%$ a) à la fin de la période du séchage rapide b) à la fin du séchage.

Aucune différence n'est retenue entre les images en ce qui concerne l'aspect de l'efflorescence (un résultat semblable est obtenu avec les autres concentrations). Donc, l'effet de l'efflorescence peut être résumé par l'expression (où on néglige la résistance due au transport entre la surface externe de l'efflorescence et l'air environnant),

$$J \propto (R_{in}^{-1} + R_{eff}^{-1})(P_{vs} - P_{v\infty}) \tag{III.6}$$

Où R_{in} est la résistance du transport interne (diffusion de vapeur dans la zone sèche du milieu poreux) et R_{eff} est la résistance du transport de l'efflorescence (diffusion de vapeur dans l'efflorescence sèche). On a essayé d'évaluer R_{eff} à partir de nos données pour les différentes concentrations. Pour cela sur la Fig.III. 6, on a tracé la perte de masse sans dimensions Δm^* durant la dernière phase du séchage, c.-à-d. pour $t > t_3$,

$$\Delta m^* = \frac{m(t) - m(t_3)}{m_{ref}}$$

Où m_{ref} la perte de masse référence qui est définie comme $m_{ref} = D \frac{M}{RT} Wh \frac{(P_{vs} - P_{v\infty})}{L} \Delta t$

Avec $\Delta t = 75$ heures (la durée de cette phase de séchage pour l'expérience de l'eau pure, voir Fig. III.6), M la masse molaire de l'eau, R la constante universelle des gaz, T la température, P_{vs} la pression partielle de vapeur d'équilibre (saturation) (on a pris $P_{vs} = 2500$ Pa pour l'eau pure, et $P_{vs} = 0.75 \times 2500$ Pa en présence de sel puisque une supposition raisonnable est de considérer que la solution de NaCl a atteint la saturation pendant cette dernière phase). Comme $\Delta t = 75$ heures, on peut supposer que le front de séchage est localisé au fond du micromodèle et donc prendre ($L = 7$ cm, $W = 9.5$ cm, $h = 1$ mm). On est conscient qu'il est plus approprié de considérer un coefficient de diffusion effective, mais il est attendu que ce coefficient soit du même ordre de grandeur que D (coefficient de diffusion de vapeur) et d'utiliser un D un peu plus faible ne changerait pas notre conclusion.

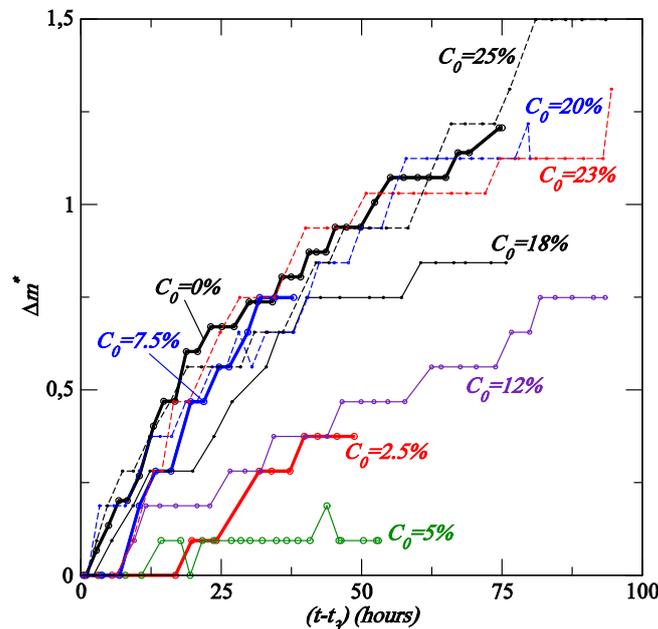


Figure III. 6- Evolution de la masse d'eau évaporée adimensionnée en fonction du temps durant la période du séchage lent pour différentes concentrations initiales.

À partir de la figure III.6, on peut conclure que $R_{eff} \ll R_{in}$ pour les concentrations 7.5%, 20%, 23% et 25% puisque l'évolution de Δm^* pour ces concentrations est proche de celle pour l'eau pure. Par contraste, une évolution plus lente est clairement observée pour

$C_0 = 18\%$ et $C_0 = 12\%$. Pour expliquer ces résultats à priori illogiques, on a besoin de regarder les distributions des phases au temps t_3 présentées dans Fig.III.7. Il peut être noté que les saturations du système à t_3 sont semblables pour $C_0 = 0\%$, $C_0 = 25\%$, $C_0 = 20\%$, et que par contre la saturation est légèrement plus faible pour $C_0 = 23\%$, et puis beaucoup plus faible pour $C_0 = 18\%$ et $C_0 = 12\%$ (le front du séchage est par conséquent plus loin de la surface du milieu poreux).

Il peut être noté que l'occupation du système à t_3 est similaire pour $C_0 = 18\%$, et $C_0 = 75\%$, menant à des patterns aussi similaires dans la Fig.III.7, alors que la saturation est très faible pour $C_0 = 5\%$, ce qui explique par conséquent l'évolution montrée sur la Fig. III.6 pour cette concentration. La conclusion est par conséquent; ce séchage est dominé par la résistance interne R_{in} pour toutes les concentrations. Ceci indique par conséquent que la résistance de l'efflorescence sèche R_{eff} est beaucoup plus petite que la résistance de la diffusion de vapeur offerte par le milieu poreux sec.

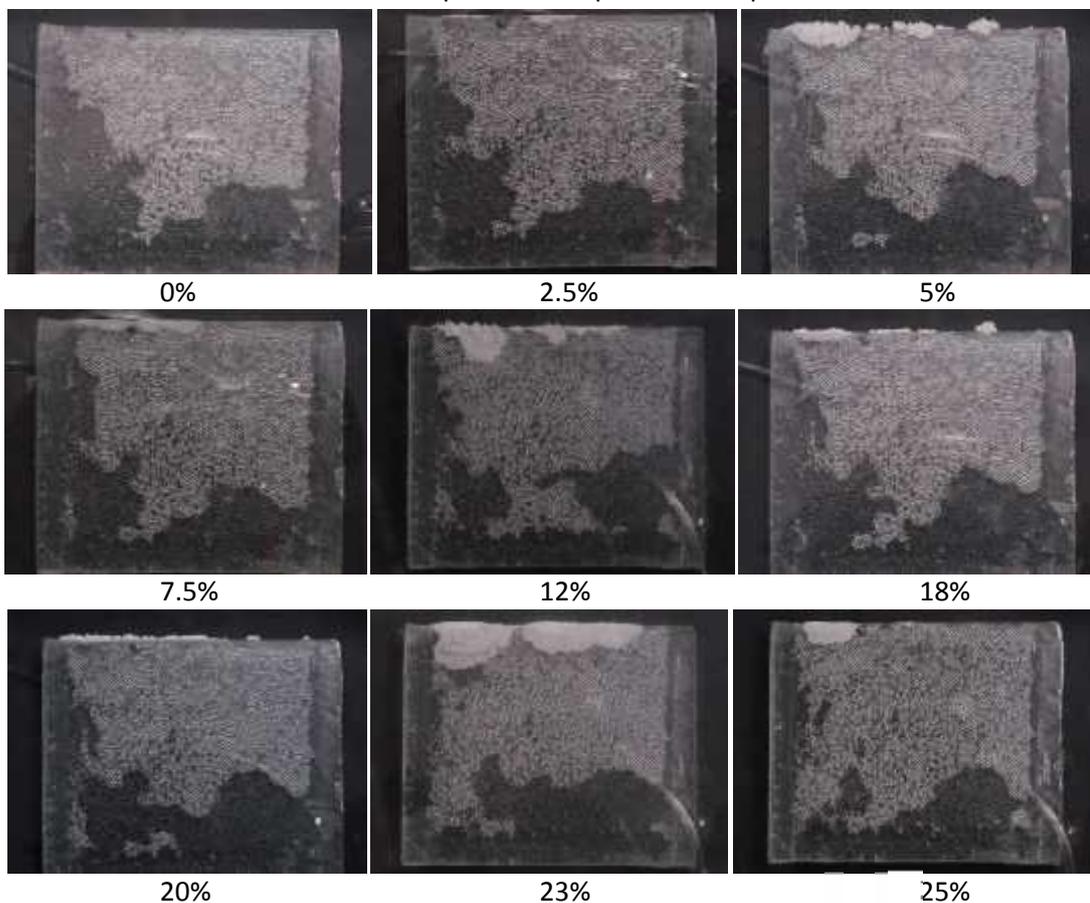


Figure III.7-Les patterns du séchage pour le cas du micromodèle #1 à $t = t_3$. Les zones les plus sombres sont occupées par la phase liquide. Les zones claires sont les zones envahies par le gaz. Les zones blanches sur certaines images correspondent à l'halite (efflorescence).

III.6. REPARTITION DE LA CRISTALLISATION DU SEL

La masse totale du sel m_s présente dans le système est constante pendant le séchage puisque seulement l'eau s'évapore. Cette masse est donnée par

$$m_s = \dots C_0 V_p = \frac{\dots C_0}{(1 - 0.7 C_0)} V_p, \text{ Où } V_p \text{ est le volume de l'espace des pores dans le milieu}$$

poreux modèle. Une fraction de cette masse initiale se transforme en efflorescence (voir Fig. III.7).

La figure III.8, montre la formation de structures salines à l'intérieur du micromodèle (subflorescence). Donc la masse de sel m_s n'est que partiellement transformée en efflorescence à la fin du séchage, une partie reste dans le milieu poreux modèle et forme la subflorescence.

La subflorescence apparaît pendant la période du séchage lent, c.-à-d. au-delà du temps t_3 , quand la phase liquide n'est plus connectée à la surface du milieu poreux et donc elle n'alimente plus les efflorescences pour les faire croître, les efflorescences restent dès lors inchangées. C'est cohérent avec l'effet de convection signalé dans (la section III. 2) qui mène au transport du sel dissous de l'intérieur du milieu poreux vers sa surface.

Cependant, il est attendu que la concentration moyenne dans la phase liquide à $t = t_3$ soit inférieure à la concentration critique ($C_c \geq C_{sat}$), selon qu'on considère un effet de sursaturation ou qu'on le néglige. Ce point reste quelque peu controversé pour NaCl (Masmoudi et al., 1991 ; Kaviany, 1991 ; P. Moldrup et al., 2001). Puis et suite à l'évaporation après $t = t_3$, la concentration augmente dans la phase liquide puisque que le volume occupé par la phase liquide dans le milieu poreux diminue jusqu'à ce que la concentration C_c soit atteinte et la subflorescence se forme. Il peut être noté qu'il y a très peu de formation d'amas liquides piégés durant le séchage dans les systèmes hydrophobes. Comme discuté dans par exemple (Chraïbi et al., 2009) la situation est différente dans les systèmes de nature hydrophile avec la formation de beaucoup d'amas liquides.

Donc la formation de subflorescence avant la déconnexion de l'efflorescence est par conséquent possible dans les systèmes hydrophiles. La conclusion tirée de nos expériences est que la fraction de l'espace des pores occupée par la subflorescence à la fin du séchage augmente avec la concentration initiale. Par exemple, la subflorescence n'est pas visible pour $C_0 = 2.5\%$ alors qu'une subflorescence mineure est observée pour $C_0 = 5\%$. Ceci est aussi illustré dans la Fig. III.7 qui montre clairement que la subflorescence est plus importante pour $C_0 = 25\%$ que $C_0 = 12\%$. L'image obtenue pour la plus grande concentration (Fig.III.7b) suggère un modèle de croissance de type DLA, par exemple (Meakin, 1998). Notons que le micromodèle a été retourné pour obtenir les images montrées dans la Fig. III.7. La subflorescence est plus visible quand on l'observe à travers la plaque de verre transparente inférieure qui n'est pas recouverte de RTV. Il est présumé que la subflorescence est poreuse, avec des tailles de pores plus petites que la taille des pores du milieu poreux modèle, et se développe préférentiellement vers le bord ouvert du micromodèle suite à l'effet du pompage capillaire.

Cette subflorescence nous a incité à essayer de développer des conditions expérimentales et un milieu poreux modèle inhibant la formation d'efflorescence et favorisant la formation et donc l'étude de subflorescence. Une étude était donc dévouée à la subflorescence, ces mécanismes de croissance et la corrélation entre la croissance locale

de la subflorescence et le flux locale d'évaporation. Cette étude sera présentée dans ce manuscrit dans le (chapitre V) et elle a fait l'objet d'une publication (Sghaier et al., 2014).

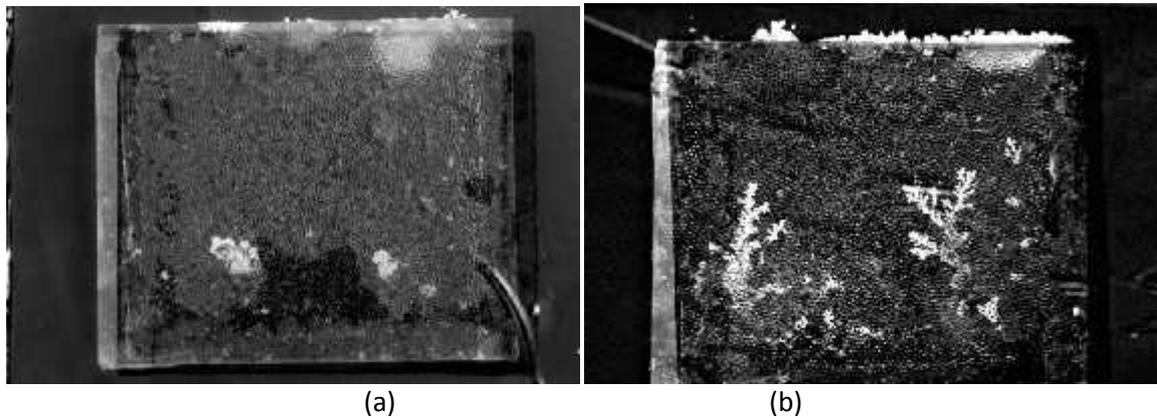


Figure III.7-Subflorescence dans le micromodèle# 1 à la fin du séchage.

III.7. CONCLUSION

Le processus d'évaporation dans un milieu poreux modèle hydrophobe en présence de sel dissous (NaCl) est caractérisé par la formation d'efflorescence dans une première phase de séchage pendant laquelle cette dernière est connectée hydrauliquement à la phase liquide à l'intérieur du milieu poreux.

La formation de l'efflorescence a un grand impact sur la cinétique du séchage pour les plus grandes concentrations initiales en sel. Etant poreuse, elle a induit un pompage de la solution saline et a participé à l'augmentation du taux d'évaporation et l'accélération de cinétiques de séchage par le fait de l'augmentation de la surface d'échange. Mais une fois déconnectée elle a constitué une barrière à la diffusion.

Pour les faibles concentrations initiales en sel, l'efflorescence apparaît plus tard que pour les plus grandes concentrations et a un faible impact sur la cinétique du séchage.

Le temps marquant l'occurrence de la première efflorescence est une fonction non-linéaire de la concentration initiale, en accord qualitatif avec un résultat théorique antérieur.

La cinétique du séchage peut être décomposée en deux périodes principales: une première période du séchage rapide qui dure aussi longtemps que l'efflorescence est connectée hydrauliquement à la solution aqueuse dans le milieu poreux suivie d'une seconde période de séchage lente durant laquelle l'efflorescence sèche et agit comme une barrière à la diffusion de la vapeur.

La résistance au transport supplémentaire de l'efflorescence sèche est trouvée cependant être négligeable pour notre milieu poreux modèle en comparaison avec la résistance interne associée avec la diffusion de vapeur dans la région sèche du milieu poreux. D'ou,

l'efflorescence sèche ne mène pas ici au blocage du séchage, contrairement à ce qu'il est supposé quelquefois.

Les expériences montrent aussi que l'évolution de l'efflorescence s'arrête à la fin de la période du séchage rapide et que la subflorescence se développe en fin du processus. Il est trouvé que la quantité de subflorescence augmente avec la concentration initiale du sel. Mais les remarques pour la subflorescence à ce stade restent très préliminaires et nous ont incités à développer un travail élaboré pour la subflorescence (voir chapitre V de ce manuscrit).

BIBLIOGRAPHIE

- Bouguerra, N. (2011). Impact des conditions environnementales (température et humidité) sur la croissance des efflorescences. Mastère ENIM.
- Chapuis, O., Prat, M., Quintard, M., Chane-Kane, E., Guillot, O., & Mayer, N. (2008). Two-phase flow and evaporation in model fibrous media: application to the gas diffusion layer of PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 178(1), 258-268.
- Chraïbi, H., Prat, M., & Chapuis, O. (2009). Influence of contact angle on slow evaporation in two-dimensional porous media. *Physical Review E*, 79(2), 026313.
- Hilden, J. L., & Trumble, K. P. (2003). Numerical analysis of capillarity in packed spheres: Planar hexagonal-packed spheres. *Journal of colloid and interface science*, 267(2), 463-474.
- Huinink, H. P., Pel, L., & Michels, M. V. A. (2002). How ions distribute in a drying porous medium: a simple model. *Physics of Fluids (1994-present)*, 14(4), 1389-1395.
- Guglielmini, L., Gontcharov, A., Aldykiewicz Jr, A. J., & Stone, H. A. (2008). Drying of salt solutions in porous materials: intermediate-time dynamics and efflorescence. *Physics of Fluids (1994-present)*, 20(7), 077101.
- Kaviany, M. (2012). principles of heat transfer in porous Media Mechanical Engineering Series. Springer-verlag New York .
- Masmoudi, W., & Prat, M. (1991). Heat and mass transfer between a porous medium and a parallel external flow. Application to drying of capillary porous materials. *International journal of heat and mass transfer*, 34(8), 1975-1989.
- Meakin, P. (1998). *Fractals, scaling and growth far from equilibrium (Vol. 5)*. Cambridge university press.
- Moldrup, P., Olesen, T., Komatsu, T., Schjonning, P., & Rolston, D. E. (2001). Tortuosity, diffusivity, and permeability in the soil liquid and gaseous phases. *Soil Science Society of America Journal*, 65(3), 613-623.
- Sghaier, N. (2006) Evaporation en milieu poreux en présence de sel dissous. Influence des films liquides et des conditions de mouillabilité. Ph-DThesis, ENIM-INPT.
- Sghaier, N., Prat, M., & Ben Nasrallah, S. (2006). On the influence of sodium chloride concentration on equilibrium contact angle. *Chemical Engineering Journal*, 122(1), 47-53.
- Sghaier, N., Prat, M., & Ben Nasrallah, S. (2007). On ions transport during drying in a porous medium. *Transport in porous media*, 67(2), 243-274.
- Sghaier, N., Prat, M., & Ben Nasrallah, S. (2009). Ion Transport during Drying in a Porous Medium under High External Relative Humidity Conditions. *Journal of Porous Media*, 12(6).
- Sghaier, N., & Prat, M. (2009). Effect of efflorescence formation on drying kinetics of porous media. *Transport in Porous Media*, 80(3), 441-454.
- Sghaier-Ben Chiekh, N., Prat, M., & Ben Nasrallah, S. (2013). Efflorescence chou-fleur, efflorescence croûte et leur impact sur l'évaporation d'un milieu poreux. In 21e Congrès Français de Mécanique (CFM).

Sghaier, N., Geoffroy, S., Prat, M., Eloukabi, H. and Nasrallah, S. B. (2014). Evaporation-driven growth of large crystallized salt structures in a porous medium. *Physical Review E*, 90(4), 042402.

CHAPITRE IV

EFFLORESCENCE CROUTE/EFFLORESCENCE CHOU-FLEUR

Dans cette partie, on présente une étude expérimentale sur l'évaporation en présence de sel dans un milieu poreux modèle cylindrique non consolidé.

La configuration de séchage est ici caractérisée comme celle dans le chapitre qui a précédé par la formation d'efflorescence en effet les conditions sont choisies tel que l'effet convectif des ions à travers la surface évaporatoire du milieu poreux, due à l'écoulement de fluide induit dans le milieu poreux par le processus d'évaporation, surmonte le transport diffusif des ions qui tend à maintenir une concentration spatialement uniforme dans l'échantillon.

Un premier résultat de cette étude est la formation de deux types d'efflorescence une qu'on a qualifiée de croûte et la seconde de chou-fleur.



Figure IV.1- Exemples d'efflorescences (a) Efflorescence chou-fleur (b) efflorescence croûte

Comme cela est illustré sur la figure IV.1, une caractéristique essentielle tirée des résultats de ce chapitre est que la morphologie des efflorescences peut varier considérablement suivant les conditions expérimentales. La typologie simpliste proposée dans (Eloukabi et al., 2013) pour analyser des expériences de séchage est de distinguer seulement deux

types d'efflorescence : chou-fleur (figure IV.1a) ou croûte (figure IV.1b). L'efflorescence croûte forme une couche couvrant progressivement entièrement la surface (on ne voit plus la surface du milieu poreux là où la croûte est présente) tandis que l'efflorescence chou-fleur est caractérisée par des structures bien individualisées. Comme on peut le voir sur la figure V.1a, dans ce cas, la surface du milieu poreux est bien visible entre les structures d'efflorescence. Les facteurs contrôlant le type d'efflorescence est un sujet d'étude ouvert. Les résultats de ce chapitre, qui ont fait l'objet de la publication (Eloukabi et al., 2013), montrent qu'un substrat poreux grossier et un flux d'évaporation relativement faible favorisent la formation d'efflorescence chou-fleur tandis que des tailles de pores petites et un flux d'évaporation plus élevé favorisent la formation du type croûte. Distinguer seulement deux types d'efflorescence est une simplification, suffisante pour analyser les expériences présentées dans (Eloukabi et al., 2013), mais il est clair que la typologie est plus riche (Deegan et al., 1997).

Dans ce chapitre sont discutés les facteurs affectant la localisation des efflorescences à la surface d'un milieu poreux, l'impact de la nature poreuse de l'efflorescence, et la typologie des efflorescences. Les deux types d'efflorescence qui sont distingués : chou-fleur et croûte, ont des impacts sur l'évaporation qui sont radicalement différents. Les facteurs conduisant à chacun de ces deux types sont discutés.

On s'intéressera donc aux conditions menant à la formation de l'efflorescence en croûte ou celle en chou-fleur et leurs effets respectifs sur le taux d'évaporation. L'objectif est de comprendre l'interaction entre efflorescence et évaporation en rapport avec la concentration initiale en sel ainsi, la taille des billes constituant le poreux modèle.

En plus l'efflorescence formée est en anneau de fée. La formation préférentielle du cristal en périphérie est expliquée par l'effet combiné d'un flux d'évaporation important à la périphérie de la surface, comme dans les problèmes classiques d'anneau de café et celui de la variation de la porosité à proximité de la paroi limitant l'empilement de billes. Il est montré que les deux effets influencent remarquablement le temps de la première cristallisation. Les expériences montrent que le temps de la première cristallisation croît avec la décroissance de la taille des billes pour une concentration initiale donnée de sel. Ceci est expliqué par la variation de la longueur caractéristique de la région voisine de la paroi en fonction de la taille des billes, cette zone où une dé-saturation de l'échantillon se produit comme résultat de la croissance de la porosité à proximité de la paroi. Ceci représente un effet notable en relation avec les problèmes de la dégradation /altération par le sel.

Par la suite d'autres études sont élaborées sous ma tutelle pour éliminer cet effet d'anneau de café et d'obtenir une formation de sel qui peut démarrer en n'importe quel point de la surface et pas uniquement en périphérie (Ben Hadj Abdallah, 2013), cette étude a pour objectif de reproduire les résultats présentés dans le présent chapitre tout en éliminant l'effet de l'anneau de café et aussi de tester l'impact d'autres facteurs sur la typologie de l'efflorescence ces paramètres sont l'enfoncement, et les conditions externes de séchage (température et humidité relative).

IV.1. CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les expériences discutées dans ce chapitre sont réalisées avec l'embout cylindrique en plexiglas (Voir Chapitre II). Six gammes de diamètres de billes ont été utilisées [5-50 μm], [50-62 μm], [100-160 μm], [200-250 μm], [250-270 μm], 300 μm . Auxquelles on réfère respectivement par, gamme #1, #2, #3, #4, #5 et #6.

Les manipulations de séchage sont réalisées en maintenant la température à ($T=30^\circ\text{C}$) et l'humidité relative à ($RH = 3 \pm 2\%$).

La variation de la masse de l'échantillon est enregistrée toutes les minutes et des images de la surface supérieure de l'échantillon sont prises à une cadence de 1 visualisation /5min (Voir Chapitre II).

IV.2. REGIME DE SECHAGE POUR L'EAU PURE

Le séchage des milieux poreux capillaires est décrit classiquement en trois principales périodes (Van Brakel, 1980). Pendant la première période, connue sous le nom du CRP (Constant Rate Period), période à taux de séchage constant, le taux d'évaporation est essentiellement constant et contrôlé par les conditions externes (la vitesse et l'humidité relative dans l'air environnant). Dans cette période, la surface est bien connectée hydrauliquement au liquide contenu dans le milieu poreux, ainsi il n'y a aucune limitation de l'évaporation due aux phénomènes de transport qui ont lieu dans le milieu poreux. La dernière période est la période à front récessif (Receding Front Period (RFP)) qui est caractérisée par un front d'évaporation interne qui s'enfonce dans le milieu poreux alors que la période intermédiaire, la période à taux de séchage décroissant (Falling Rate Period (FRP)), est une période caractérisée par une chute considérable du taux de séchage.

Les évolutions des masses évaporées en fonction du temps pour les différentes gammes de tailles de billes pour l'eau pure sont représentées sur la figure IV.2 avec celles pour différentes concentrations initiales de NaCl qui seront exploitées ultérieurement.

En se basant sur la figure IV.2, nous pouvons conclure que nos résultats avec l'eau pure sont cohérents avec cette description classique. Cependant, la RFP semble être très courte et le séchage pour l'eau pure est essentiellement caractérisé par deux périodes principales. Une première longue période à taux de séchage quasi-constant pendant laquelle la plupart de l'eau contenue dans le milieu poreux s'évapore, suivie d'une seconde période plutôt courte à taux de séchage décroissant. On note des variations selon les tailles de billes mais il peut être observé que l'évolution de la masse évaporée est presque la même pour toutes les tailles de billes dans le cas de l'eau pure. Ce régime de séchage avec une longue période à taux de séchage quasi-constant est caractérisé par des distributions internes de la phase liquide dominées par les effets capillaires. Comme discuté avec plus de détails dans (Le Bray et al., 1999 ; Coussot, 2000) et dans le cas où le

régime capillaire est dominant qui est notre cas d'étude, la saturation en liquide dans les milieux poreux baisse bien sûr pendant le processus du séchage mais elle est spatialement constante pendant la période de séchage à taux constant.

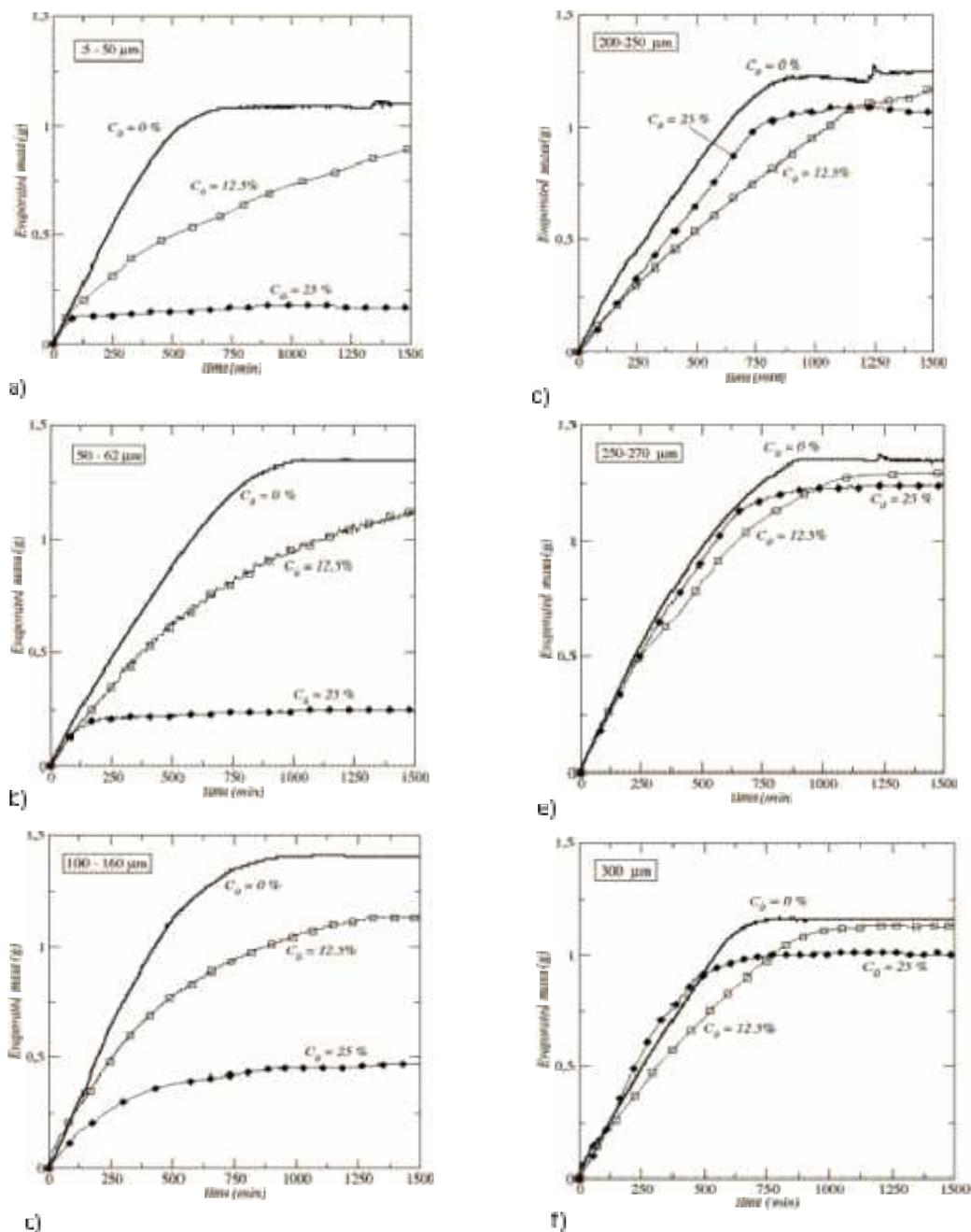


Figure IV.2-Evolution de la masse évaporée en fonction du temps pour les différentes gammes de tailles de billes et différentes fractions massiques initiales du sel. L'efflorescence est en croûte pour les courbes de la colonne à gauche. L'efflorescence est en chou-fleur pour les courbes de la colonne à droite.

IV.3. FORMATION DU SEL A LA SURFACE DU MILIEU POREUX : EFFLORESCENCE

Comme discuté dans le chapitre précédent, le nombre de Peclet est celui qui quantifie la compétition entre l'effet de l'advection qui a tendance à augmenter la concentration du sel à la surface et la diffusion qui a tendance à rendre uniforme la distribution de la concentration dans l'échantillon, ce nombre peut être exprimé à $t=0$ comme suit :

$$Pe = \frac{U\xi}{D_s^*} \quad (IV.1)$$

Où U , ξ et D_s^* sont respectivement la vitesse caractéristique du liquide dans le milieu poreux, une longueur caractéristique du transport des ions et le coefficient de diffusion effectif du sel.

Le nombre de Peclet peut être interprété comme le rapport du temps de diffusion

$$t_d = \frac{\xi^2}{D_s^*} \text{ et le temps de convection } t_c = \frac{\xi}{U}.$$

Pour un empilement de billes, $D_s^* \approx 0.66 D_s$ (Hu et al., 2002) avec $D_s = 1.3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ est le coefficient de diffusion du sel. Comme discuté dans Sghaier et al., (2009), cette valeur de D_s^* représente une limite supérieure qui correspond à un échantillon saturé qui est le cas à $t=0$. Dans le cas du séchage d'un milieu poreux, ce coefficient effectif est supposé être inférieur puisque la phase liquide occupe une fraction de l'espace du pore.

Comme dans Huinink et al. (2002), une estimation de la vitesse U est exprimée par

$$U = \frac{\bar{j}}{\nu \dots_l} \text{ et donc le Peclet à partir de l'équation IV.1 s'exprime comme } Pe = \frac{\bar{j} \xi}{\dots_l \nu D_s^*}, \text{ avec } \bar{j}$$

, ν et \dots_l sont respectivement le flux d'évaporation moyen (moyenne sur la surface) à la surface du milieu poreux à $t=0$, la porosité du milieu poreux et la masse volumique du liquide. Le flux moyen d'évaporation au début de séchage peut être estimé à partir des pentes des courbes de la figure IV.2 ce qui donne $\bar{j} \approx 10^{-4} \text{ kg/m}^2/\text{s}$, et par conséquent un $Pe \approx 2.8$ pour ($\varepsilon = 0.36$ et $\xi = L$ où L est la hauteur de l'échantillon qui est classiquement considérée comme la longueur caractéristique du transport dans les travaux antérieurs (Huinink et al., 2002 ; Guglielmini et al., 2008). Or, comme exposé dans ces travaux, une valeur de $Pe > 1$ permet d'obtenir une plus grande concentration à la surface et donc une formation d'efflorescence ceci est pour $t_d > t_c$.

En présence de sel dissous, le processus d'évaporation est caractérisé par le développement d'efflorescence à la surface du milieu poreux pour toutes les concentrations du sel et toutes les gammes de tailles de billes considérées dans nos expériences. Cela est illustré dans la figure IV.3 qui montre deux exemples de l'efflorescence à la fin des expériences.

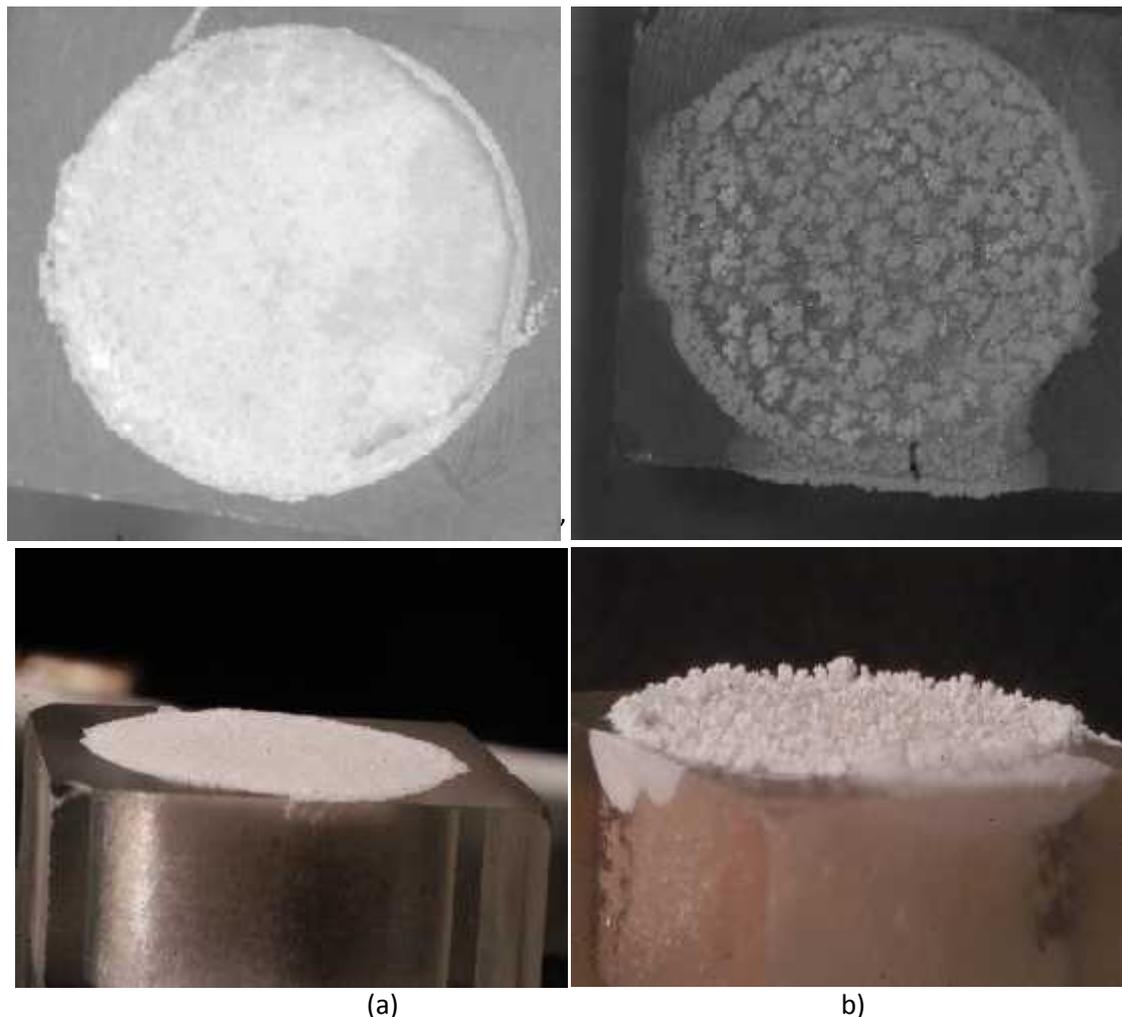


Figure IV.3- Exemples d'efflorescences à la fin du processus du séchage pour $C_0=25\%$ a) gamme #1 : 5-50 μm , b) gamme #6 300 μm .

On ne peut pas clore cette section sans noter que pour les gammes de petites billes de verre de la gamme #1 à #3, l'efflorescence à la fin du séchage forme progressivement une croûte compacte couvrant toute la surface du milieu poreux. Alors que l'efflorescence forme des structures en forme de choux-fleurs avec une fraction significative de la surface sans efflorescence pour les grandes tailles de billes, correspondantes aux gammes # 4 à #6.

IV.4. EFFET anneau de café « COFFE RING »

La figure IV.4 indique que la fraction massique de cristallisation C_c est atteinte en périphérie de la surface de l'échantillon. Ce résultat est opposé aux hypothèses utilisées pour les modélisations numériques ou /et théoriques élaborés dans (Huinink et al., 2002 ; Sghaier et al., 2007) ou le problème est supposé comme monodimensionnel. Contrairement aux hypothèses de ces travaux, la formation du sel en périphérie indique bien un effet bidimensionnel.

Comme dans le problème classique de l'anneau de café « coffee ring », les résultats reportés dans Veran-Tissoires et al., (2012b) suggèrent que les flux d'évaporations sont les plus importants en périphérie (figure IV.7) expliquant l'effet de l'anneau illustré sur la figure IV.4.

Comme il va être éclairci plus loin, un flux d'évaporation plus important en périphérie induit un transport local d'ions par convection plus important dans la région périphérique du milieu poreux. Un flux d'évaporation plus important en périphérie est donc consistant avec l'observation que la cristallisation se produit initialement en périphérie de la surface du milieu poreux

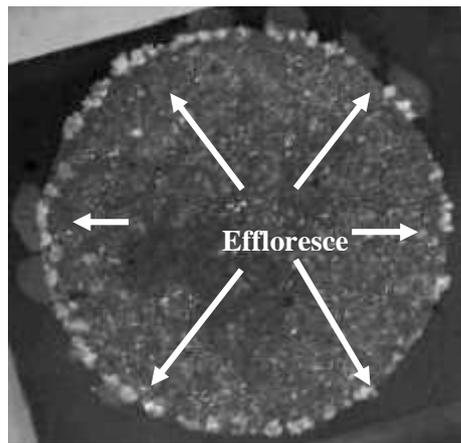


Figure IV.4- Efflorescence en anneau de fée. La surface supérieure du milieu poreux pour les billes de diamètres 300µm un peu après le début de la cristallisation. L'efflorescence est bien claire tout au long de la périphérie du milieu poreux.

IV.4.1. Distribution du Flux d'évaporation

La distribution du flux d'évaporation en surface ne peut pas être facilement mesurée expérimentalement. Pour estimer approximativement la distribution du flux d'évaporation, nous pouvons supposer que la distribution de ce flux est similaire à celle obtenue dans le cas du problème classique de l'anneau de café dans le cas d'un très faible angle de contact (évaporation à partir d'un disque). Cette distribution peut être exprimée comme (Hu et al., 2002) :

$$j(r) \approx j_0 \left[1 - (r/r_c)^2 \right]^{-1/2} \quad (IV.2)$$

Où r_c est le rayon du cylindre, r est la distance radiale à partir du centre de la surface du milieu poreux (Voir Fig IV.7). J_0 est un préfacteur, qui est tel que l'intégrale de l'équation (IV.2) sur la surface donnera le flux d'évaporation mesuré J . Ceci induit que $j_0 = \frac{J}{2}$, \bar{j} est le flux moyen à la surface est Tel que $\bar{j} = \frac{J}{A}$ étant la superficie de la surface du haut du milieu poreux.

La distribution du flux est illustrée sur la figure IV.5. Nous remarquons la divergence du flux d'évaporation à la périphérie de la surface. L'applicabilité de l'équation (IV.2) aux milieux poreux est discutée dans la référence (Beyhaghi et al., 2014) où il est démontré

que la distribution exacte du flux d'évaporation dépend de détails géométriques, tel que l'épaisseur du cylindre contenant les billes. Aussi comme discuté dans Veran-Tissoires et al., (2012c), les effets de convection peuvent modifier légèrement la distribution en comparaison avec le résultat purement diffusif correspondant à l'équation IV.2.

Cependant ceci ne changera pas les éléments clés représentés sur la figure IV.5. Le flux d'évaporation est plus important en périphérie et l'équation IV.2 représente une estimation raisonnable pour la distribution du flux d'évaporation.

L'évolution de cette distribution dépendrait particulièrement de la fraction massique initiale du sel. Néanmoins, il peut être supposé que le flux est non-uniforme et plus grand à la périphérie au début du séchage et pour quelque temps après, donc jusqu'au début de l'efflorescence.

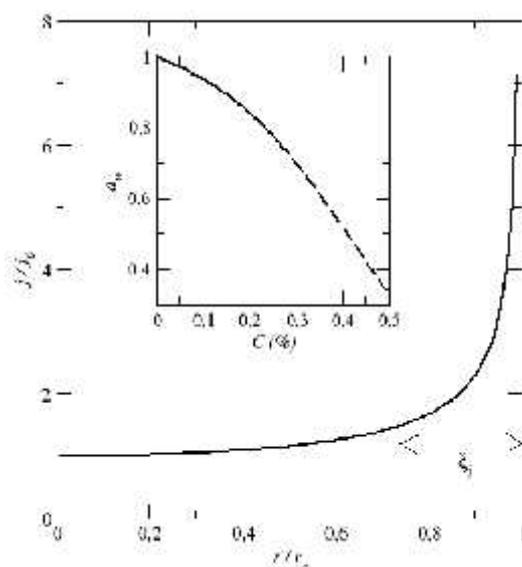


Figure IV.5-Distribution du flux d'évaporation à la surface du milieu poreux au début du processus de séchage. Le flux d'évaporation n'est pas uniforme à la surface du milieu poreux et plus élevé à la périphérie de la surface. L'encart montre la variation de l'activité de l'eau $a_w = p_v(C)/P_{v0}$ en fonction de la fraction massique du sel dissous. La ligne pointillée dans la courbe de l'encart correspond à une tentative d'extension de la courbe dans une région dont la fraction massique est supérieure à C_{sat} et correspondant donc à une sursaturation plus importante que 1.

IV.4.2. Impact de la porosité à la paroi

Malgré que le flux d'évaporation en périphérie donne une bonne explication phénoménologique à l'effet de cristallisation en anneau, la situation est cependant plus subtile. À partir des résultats représentés dans Veran-Tissoires et al. (2012a), nous savons aussi que les hétérogénéités spatiales telle que la porosité et /ou la perméabilité du milieu peuvent avoir un effet significatif sur la distribution des ions durant le processus d'évaporation. Comme expliqué dans Veran-Tissoires et al. (2012a), une porosité locale plus importante signifie une vitesse locale interstitielle plus faible (pour un flux d'évaporation donné) et donc une convection des ions plus faible.

Un autre effet qui peut affecter le temps de l'apparition de la première cristallisation, dans un empilement aléatoire de billes, est la porosité qui est attendue être plus élevée à côté des parois (Vafai, 1984). Selon cette référence, la variation de la porosité à proximité de la paroi solide (effet de la paroi sur la porosité) peut être exprimée comme suit :

$$\varepsilon(r_c - r) = \varepsilon_0 \left(1 + \alpha \exp \left(\beta \frac{(r_c - r)}{d} \right) \right) \tag{IV.3}$$

ε_0 est la porosité loin des parois qui est $\varepsilon_0 = 0,37$ pour un empilement aléatoire de billes monodisperses. α et β sont deux facteurs numériques. Les valeurs données dans Vafai (1984) sont $\alpha = 0,98$ et $\beta = -2$.

Le traçage de l'équation IV.3 pour $\beta = -2$ et deux valeurs de $\alpha = 0,98$ et $\alpha = 0,1$ est illustré sur la figure IV.6. Comme il peut être observé la variation de la porosité est typiquement significative sur une distance ξ_e de l'ordre de deux fois le diamètre des billes. Cette distance (ξ_e) peut être comparée à celle de l'effet de périphérie ξ_j où le flux d'évaporation est plus important (voir figure IV.5). Pour estimer ξ_j nous pouvons considérer que la région correspondante est où le flux est supérieur au flux d'évaporation moyen $\bar{j} = 2j_0$. Ceci donne d'après l'équation (IV.2) $\xi_j/r_c = 0,14$ ce qui donne $\xi_j = 1.4 \text{ mm}$ pour $r_c = 10\text{mm}$. Ceci induit que ξ_e et ξ_j sont du même ordre de grandeur pour les grandes tailles de billes considérées dans nos expériences mais $\xi_j > \xi_e$ pour les petites tailles de billes.

Cependant il y a une grande variation de ξ_j/ξ_e avec la taille des billes, on peut exprimer ce rapport comme $\xi_j/\xi_e \approx 0,14 r_c/2d$. Dans l'encart de la figure IV.6 on représente ce rapport comme fonction du diamètre des billes montrant une variation importante pour les plus petites tailles de billes. Cette variation est de l'ordre d'une dizaine pour les plus petites tailles de billes.

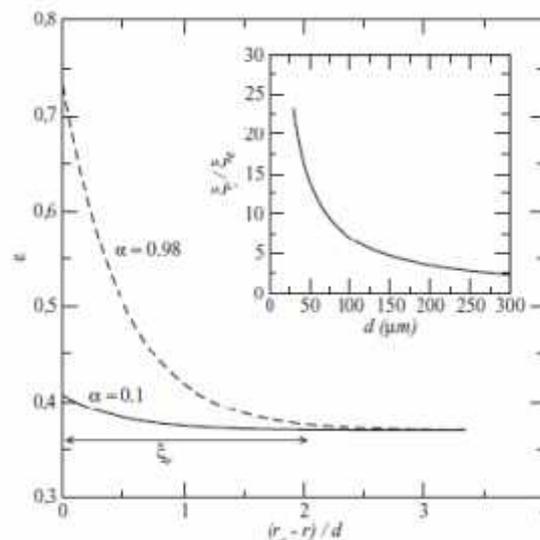


Figure IV.6- Effet de la porosité à la paroi calculé en utilisant l'équation IV.3 pour deux paramètres α . L'encart montre la variation de ξ_j/ξ_e en fonction du diamètre moyen des billes.

Suite à cette analyse et pour expliquer les résultats expérimentaux représentés sur la figure IV.9, L'étude de l'impact de la variation radiale du flux d'évaporation, l'effet de la porosité à proximité des parois et d'autres paramètres tel que l'effet de la sursaturation

sur le temps de la première cristallisation s'avèrent nécessaire. Cette étude a fait l'objet d'une publication à laquelle j'ai contribué (Hidri et al., 2013) .Cette publication présente une modélisation sous Comsol du problème séchage et celui de transport des ions.

IV.5. COLONISATION CENTRIPETE DE L'EFFLORESCENCE

Le transport de sel dissous dans l'échantillon est gouverné par les équations suivantes :

$$\frac{\partial \dots_{\ell} V S C}{\partial t} + \nabla \cdot (\dots_{\ell} V \vec{U} S C) = \nabla \cdot (\dots_{\ell} S V D_s^* \nabla C) \quad (IV.4)$$

$$(\dots_{\ell} V \vec{U} S C - \dots_{\ell} S V D_s^* \nabla C) \cdot \vec{n} = 0 \quad (IV.5)$$

Où ϵ est la porosité du milieu poreux, U la vitesse interstitielle moyenne de la solution et S la saturation du liquide.

La condition à la limite de ce flux est exprimée par l'équation (IV.5), où \vec{n} est le vecteur unitaire normal à la surface considérée. Cette condition exprime le fait que le sel dissous ne peut pas quitter le milieu poreux avant le début de la cristallisation.

Durant la période d'évaporation rapide, le flux d'évaporation à la surface du milieu poreux est équilibré par le flux du liquide en provenance du milieu poreux.

$$\dots_{\ell} V S U_z = j \quad (IV.6)$$

Où U_z est la composante de la vitesse normale à la surface du milieu poreux. À partir des équations (IV.2), (IV.4), (IV.5) et (IV.6), il est clair que la vitesse interstitielle dans la région du milieu poreux adjacente à la surface du milieu est plus grande à la périphérie.

La distribution non-constante du flux démontrée par l'équation (IV.2) est confirmée dans nos expériences par le fait que l'efflorescence se forme en premier à la périphérie de la surface (Fig. IV.4). Le début de l'efflorescence à la périphérie peut être expliqué comme suit : Le plus grand flux d'évaporation à la périphérie induit un plus grand nombre de Peclet local à la périphérie et par conséquent l'efflorescence commence préférentiellement à la périphérie. Cela est montré dans la figure IV.7.

Cette évaporation préférentielle à la périphérie a aussi un impact sur le temps du début d'efflorescence. Ce point sera discuté avec plus de détails dans la section suivante.

Cette efflorescence qui a naquit en périphérie, envahit ensuite progressivement le reste de la surface à partir de la périphérie de la surface du milieu poreux. La figure IV.8 illustre la colonisation centripète de la surface par l'efflorescence.

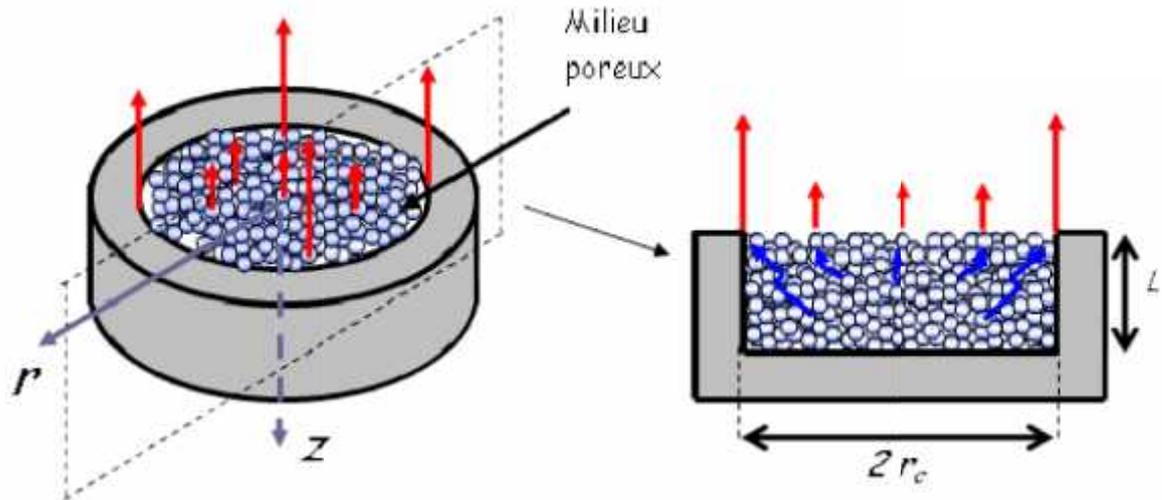


Figure IV.7- Croquis des expériences de séchage avec l'effet périphérique du flux d'évaporation. Le flux d'évaporation d'autant plus grand en périphérie induit une vitesse plus importante dans les régions du milieu poreux adjacentes à la surface d'évaporation. Ces plus grandes vitesses induisent à leurs tours un transport par advection plus important du sel dissous dans la région périphérique, ce qui conduit à une formation préférentielle de la première efflorescence en périphérie.

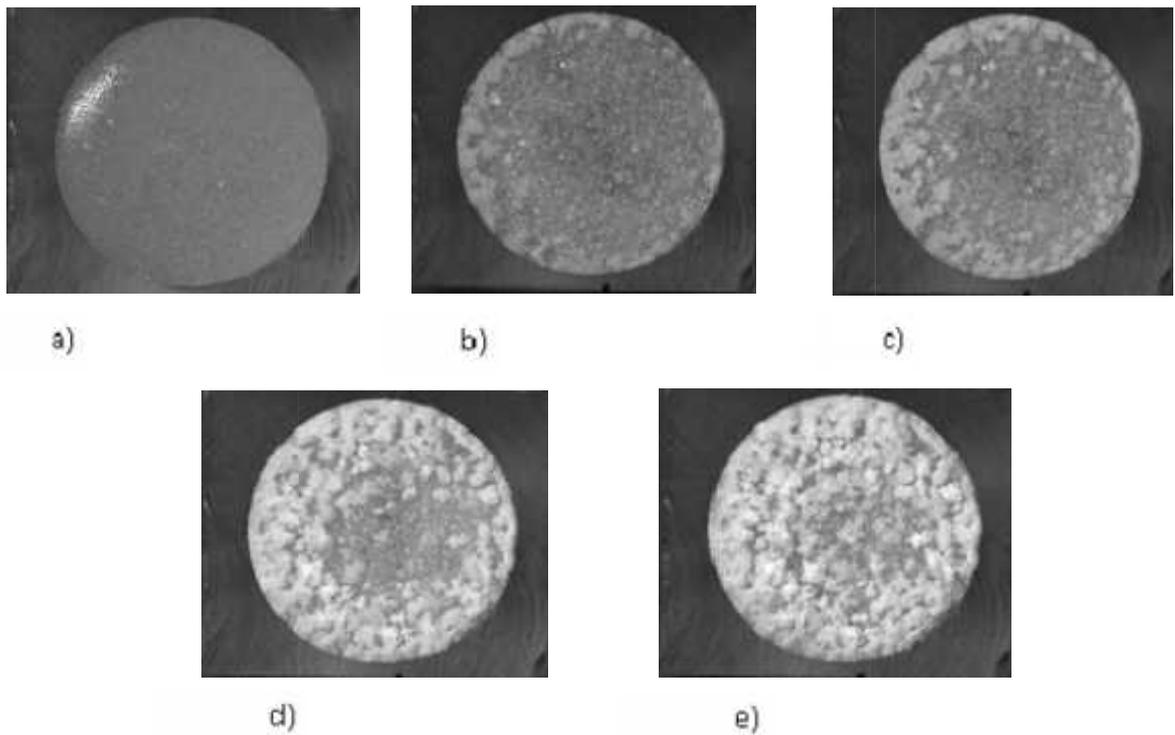


Figure IV.8- Envahissement centripète de la surface par l'efflorescence montrée à la surface de l'échantillon pour la concentration initiale de NaCl de 12.5% pour un empilement de billes de diamètre $300\mu\text{m}$: a) à $t=0\text{min}$ b) à $t=2\text{h}41\text{min}$ c) à $t=3\text{h}51\text{min}$ d) à $t=7\text{h}01\text{min}$ e) à $t=9\text{h}16\text{min}$

IV.6. TEMPS DE DEBUT DE L'EFFLORESCENCE

IV.6.1 méthode de détermination du temps de début d'efflorescence

Le temps du début de l'efflorescence est estimé à partir du traitement des images (prises toutes les cinq minutes) de la surface du milieu poreux. Pour être détecté, le cristal de sel devrait par conséquent être plus grand qu'un pixel et en plus l'écart entre deux images est de 5 minutes ce qui représente une incertitude sur le temps d'apparition du premier cristal, qui pourra apparaître entre deux images. Les résultats sont représentés dans la figure IV.9. Ces temps sont très courts comparés à la période sur laquelle une évaporation considérable prend place (voir la section transition croûte choux-fleurs pour plus de détails). Il y a par conséquent un petit doute que la première efflorescence se produit pendant la première période de séchage, période pendant laquelle la surface est bien reliée hydrauliquement à la solution contenue dans le milieu poreux.

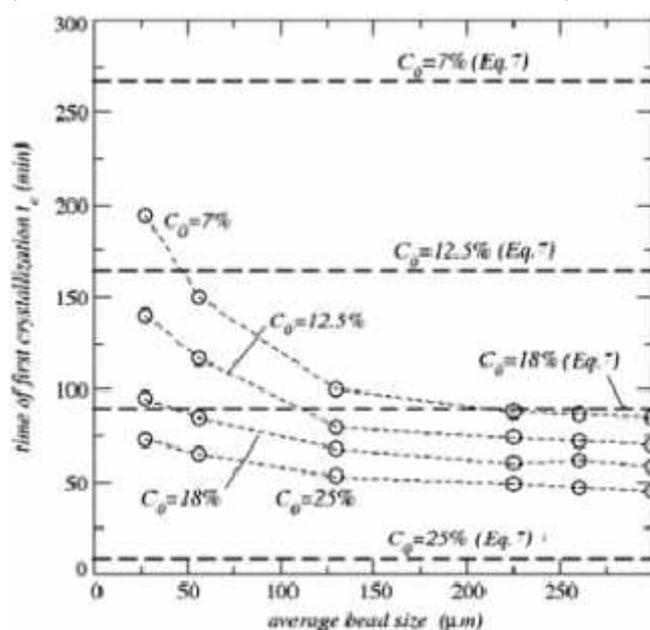


Figure IV.9- Temps de début de l'efflorescence en fonction de la taille moyenne de billes pour différentes concentrations initiales (chaque cercle correspond à une expérience). Les lignes horizontales en pointillé montrent la prédiction théorique de l'équation (IV.7).

IV.6.2. Impact du flux d'évaporation en périphérie sur le temps de début d'efflorescence

Guglielmini et al. (2008), ont estimé le temps du début de l'efflorescence et ce en présentant une solution théorique de l'équation d'advection-diffusion, Eq. (IV.4), qui gouverne le transport du sel dans le milieu poreux. Cette évaluation s'écrit comme :

$$C_{sat} = C_0 \left[1 + \frac{P_e^2 \dagger}{(1 - P_e \dagger)^2} \right] \quad (IV.7)$$

Où $\dagger = tD_s^* / L^2$ est le temps adimensionnel de la cristallisation en utilisant le temps t_d de diffusion comme temps de référence (avec $\kappa = L$).

Comme rapporté dans la figure IV.9, les résultats obtenus à partir de l'équation (IV.7) avec $Pe = 2.8$ mènent à surestimer très considérablement le temps du début de l'efflorescence. Cela n'est pas vraiment surprenant puisque plusieurs effets ont été négligés dans l'analyse développée dans Guglielmini et al. (2008); à savoir l'effet du changement de la saturation sur le coefficient de diffusion effectif D_s^* aussi bien que la dépendance d'autres propriétés comme la viscosité de la solution, masse volumique ou pression de vapeur d'équilibre de la concentration du sel. Probablement et encore plus important est le fait, comme noté avant et illustré dans les figures IV.5 et IV.7, que le flux de l'évaporation n'est pas constant à la surface. Cela est en contraste avec la supposition de distribution uniforme considérée dans Guglielmini et al. (2008). Le petit temps du début d'efflorescence observé dans nos expériences ($C_0 = 25\%$) est cohérent avec le fait que le flux d'évaporation à la périphérie de la surface est beaucoup plus grand que le flux moyen.

IV.6.3. Impact de la taille des billes sur le temps de début d'efflorescence

Un autre aspect intéressant est la variation du temps du début d'efflorescence avec la taille des billes. Comme illustré dans la figure IV.9, il est trouvé que le temps du début d'efflorescence dépend de la dimension des billes, au moins quand les billes sont assez petites. Il y a clairement une différence entre les gammes de taille de bille #4-6 et les plus petites billes. Bien que ces dernières mènent à une augmentation du temps de début de l'efflorescence une fois que la dimension moyenne des billes diminue, ceci n'est pas observé avec les gammes de billes #4-#6. Cette augmentation n'est pas évidente à expliquer. De la divergence du flux d'évaporation à la périphérie (voir Eq. (IV.2)), on s'attendrait plutôt à une diminution du temps du début de l'efflorescence pour les plus petites billes, puisque plus le milieu est fin, plus le taux d'évaporation est grand à partir du ménisque localisé à la périphérie. Or les résultats expérimentaux indiquent exactement la tendance opposée. Ces résultats sont aussi en désaccord avec les simulations numériques rapportées dans (Sghaier et al., 2007), qui indiquent que le temps du début d'efflorescence devrait être indépendant de la taille des billes aussi longtemps que le début d'efflorescence se produit dans la première phase de séchage qui est le cas dans nos expériences. Comme discuté dans (Sghaier et al., 2007), le temps du début de cristallisation est supposé être indépendant de la dimension des billes parce que l'équation du transport de sel dissous (Eq. (IV.4)) est indépendante de la dimension des billes. En effet, le coefficient de diffusion effective dans un empilement de billes monodisperses est indépendant de la taille des billes et en plus, pendant la première phase d'un séchage dominé par la capillarité (cas de nos expériences) le champ de vitesse induit et le champ de saturation dans l'échantillon pendant la première phase de séchage sont aussi indépendants de la taille des billes (voir Coussot (2000) pour plus de détails).

Cependant, les simulations rapportées dans (Sghaier et al., 2007) étaient pour un flux constant à la surface qui n'est pas la situation dans nos expériences. Une conséquence possible du plus grand flux à la périphérie pourrait être un séchage plus rapide à la périphérie et par la suite des saturations bien inférieures dans les régions périphériques comparées à la région centrale. Cet effet devrait se produire préférentiellement avec les plus petites billes à cause de la plus grande résistance visqueuse à l'écoulement associée avec les plus petites billes (la perméabilité de l'empilement diminue avec la dimension des billes). Cela est peut être en mesure d'expliquer l'augmentation du temps du début d'efflorescence observé dans nos expériences avec les plus petites billes.

Cependant, les images peuvent provoquer aussi un problème. Si on suppose qu'une image contient approximativement 2000 x 2000 pixels, cela mène à une résolution spatiale d'environ $100 \mu\text{m}^2/\text{pixel}$. Considérons par exemple la dimension des billes dans la gamme 50-62 μm . D'après Dullien (1992), la dimension moyenne des pores dans un empilement aléatoire de particules (monodisperses) est approximativement un quart de la dimension de la bille, qui est ici $\approx 14 \mu\text{m}$, qui donne une section du pore d'environ $150 \mu\text{m}^2$. Cela indique clairement que le cristal devrait occuper plus qu'un pore pour être détecté dans le cas des plus petites tailles de bille (5-50 μm , pour laquelle l'estimation d'une dimension moyenne du pore est plus difficile que pour une distribution beaucoup plus étroite). Donc, des précisions supplémentaires sont certainement nécessaires pour mieux estimer le temps de la première cristallisation dans le cas des plus petites billes.

En conséquence, les conclusions principales de cette section peuvent être résumées comme suit. En premier, les estimations du temps du début d'efflorescence basées sur une théorie 1D simplifiée, par exemple Huinink et al. (2002) et Guglielmini et al. (2008), sont insuffisantes quand la distribution des flux d'évaporation n'est pas constante à la surface. En second, le temps de la première efflorescence dans nos expériences est très court comparé à la période d'évaporation considérable. Il y a une première indication en ce qui concerne le développement d'efflorescence qui a lieu quand cette dernière est bien reliée hydrauliquement à la solution contenue dans le milieu poreux.

IV.7. EFFLORESCENCE EN CRÔTE OU EN CHOU-FLEUR

L'efflorescence peut se former en deux principaux types qui sont illustrés sur les figures IV.1 et IV.3. Pour nos conditions expérimentales que nous rappelons ($T=30^\circ\text{C}$) et l'humidité relative à ($RH = 3 \pm 2\%$). Nous notons que pour les petites tailles de billes c.-à-d. (gamme #1 à gamme #3), l'efflorescence forme progressivement une croûte compacte recouvrant toute la surface du milieu poreux à la fin de séchage. Par contraste, pour les grandes tailles de billes (gammes #4 à #6). On note la formation de l'efflorescence choux-fleurs avec une fraction considérable de la surface libre (on voit les billes, il n'y a pas de sel). Dans ce qui suit le premier type est par conséquent référé sous le nom de "croûte" alors que le second sous le nom de «chou-fleur». Les choux fleurs ont été aussi obtenues dans les expériences de l'évaporation -situation mèche- rapportées dans Veran-Tissoires et al. (2012b), où il est expliqué que les choux-fleurs sont dues aux hétérogénéités de la

concentration du sel à la surface induite par les variations spatiales du champ de la vitesse dans le milieu poreux dues à leur tour au désordre de la structure du milieu poreux.

Dans (Ben Hadj Abdallah, 2013), on a étudié l'impact d'autres facteurs sur la typologie de l'efflorescence (croûte ou choux fleurs). Ces paramètres sont : l'effet du diamètre des billes, la concentration initiale, l'enfoncement des billes (niveau des billes dans le cylindre qui n'affleure plus la surface), et les conditions externes de séchage (température et humidité relative de l'enceinte de conditionnement). Un aperçu sur ces résultats est présenté dans la dernière section de ce chapitre.

Avant de clore cette section, il peut être noté que la destruction des échantillons à la fin de chaque expérience n'a pas montré une formation de subflorescence considérable. Donc il peut être supposé sans risque que la plupart de sel cristallisé est trouvé dans l'efflorescence.

IV.8. L'EFFLORESCENCE EST POREUSE. MECANISME DE CROISSANCE DE L'EFFLORESCENCE (CHOU-FLEUR ET CELLE CROUTE)

L'efflorescence est un milieu poreux. Cela a été clairement établi dans le cas de l'efflorescence chou-fleur à partir d'une simple expérience d'invasion capillaire par un colorant inerte dans une structure saline ainsi qu'à partir d'images obtenues par microtomographie X (Sghaier et al., 2009). Les ions sont ainsi transportés dans le réseau poral des structures d'efflorescence jusqu'au sommet de l'efflorescence où les flux d'évaporation sont plus élevés. Ceci conduit à la déposition préférentielle du sel dans le haut des structures en cours de croissance. En conséquence, la croissance se fait par déposition successive de couches de sel sur la partie supérieure des structures d'efflorescence. Il s'agit donc d'une croissance contrôlée par le flux d'évaporation, qui a des liens évidents mais non encore complètement élucidés avec des processus classiques de croissance Laplacienne (le champ de pression partielle de vapeur autour de l'efflorescence est gouverné par un opérateur Laplacien dans les situations les plus simples où les effets convectifs sont négligeables dans l'air externe).



Figure IV.10- L'efflorescence chou-fleur est poreuse. Une solution aqueuse colorée mise en contact avec de l'efflorescence sèche est aussitôt pompée par capillarité jusqu'au sommet de l'efflorescence où les flux d'évaporation plus élevés induisent un dépôt préférentiel du colorant.

Le cas de l'efflorescence de type croûte est moins clair. Le modèle proposé dans (Veran-Tissoires et Prat, 2014) pour expliquer la transition chou-fleur / croûte avec la taille des pores du substrat fait l'hypothèse que l'efflorescence croûte est également poreuse. Par ailleurs, il a été montré que la vapeur pouvait être transportée à travers une croûte de sel (Nachshon et al., 2011). Cependant les détails concernant la formation de la croûte et ses mécanismes de croissance sont encore des sujets très largement ouverts.

Une question associée est pourquoi l'efflorescence chou-fleur reste du type chou-fleur sans former finalement une croûte. Ceci est discuté dans Veran-Tissoires et al. (2012b). Deux effets contribuent à ce phénomène. Le premier est un phénomène d'écrantage du flux d'évaporation à la surface du milieu poreux entre les structures d'efflorescence. En effet, le flux d'évaporation à la surface du milieu poreux libre d'efflorescence devient très faible au fur et à mesure que les structures d'efflorescence croissent, ce qui « tue » l'effet advectif vers ces régions de la surface et donc la création de pics de concentration. L'autre effet est la redirection des ions vers les efflorescences en cours de croissance, le flux d'évaporation à la frontière des efflorescences étant lui croissant au cours du temps. Cette redirection contribue avec l'effet d'écrantage à supprimer l'alimentation en ions des parties dégagées de la surface entre les efflorescences.

Comme aussi discuté dans Veran-Tissoires et al. (2012b), la nature poreuse des efflorescences en choux fleurs pourrait expliquer pourquoi les cristaux de sel continuent plutôt à croître dans les structures séparées et ne forment pas une couche compacte. En plus dans le processus de séchage, il y a le fait que les plus grands pores sèchent en premier suite aux effets capillaires (Le Bray et al., 1999) et ce phénomène peut contribuer, au début, à la formation de l'efflorescence à quelques emplacements spécifiques à la surface plutôt que partout. Un problème plus incitant revient à expliquer; pourquoi l'efflorescence ne forme pas toujours des choux fleurs mais une croûte quand les billes sont suffisamment petites. Dans la section 13 de ce chapitre, quelques éclaircissements sont obtenus à ce sujet en élaborant un modèle simple de montée capillaire dans les structures de l'efflorescence.

IV.9. TRANSITION CROUTE/ CHOU-FLEUR ET SON IMPACT SUR LE TAUX DE RECUPERATION DE L'EAU PAR EVAPORATION

Dans ce paragraphe l'influence de la taille des billes sur le séchage en présence de sel est explorée. Les expériences de séchage pour plusieurs gammes de tailles de billes ont été réalisées pour trois fractions initiales de masse de sel à savoir 0% (eau pure), 12.5% et 25%. Il peut être noté que la fraction massique 25% est très proche de la fraction massique de saturation C_{sat} , qui est 26.4% pour NaCl et qui dépend très légèrement de la température. L'évolution de masse évaporée en fonction du temps pour les différentes gammes de tailles de billes et les trois fractions massiques de sel sont représentées dans la figure IV.2.

Considérons le cas de la plus grande fraction massique initiale ($C_0=25\%$). Par contraste avec l'eau pure, la courbe de masse évaporée pour la concentration initiale 25% dépend

fortement de la taille de billes. On peut distinguer deux situations principales. La première situation correspond aux trois plus petites tailles de bille, à savoir les gammes #1-3. Comme peut être tiré à partir des figures IV.2a-c, le taux d'évaporation devient rapidement très petit pour ces gammes et la perte de masse totale à la fin de l'expérience est beaucoup plus petite que pour le cas de l'eau pure. Comme montré dans les figures IV.2d-f, la deuxième situation qui est observée avec les trois plus grandes tailles de billes est complètement différente avec une courbe de masse évaporée beaucoup plus semblable aux courbes de l'eau pure. Contrairement à la première situation, les résultats représentés dans les figures IV.2d-f suggèrent que toute l'eau liquide initialement présente s'est évaporée à la fin d'expérience. Cela peut être confirmé en estimant la masse de l'eau liquide présente initialement dans le système, cette masse est donnée par $m_{w0}(C_0) = (1 - C_0)\rho_l(C_0)V_p$ où V_p est le volume de l'espace des pores dans le milieu poreux. V_p peut être estimé à partir de la masse totale du liquide évaporée quand le liquide est l'eau pure: $V_p \approx m_{w0}(0)/\rho_l(0)$. Ce qui donne:

$$m_{w0}(C_0) = (1 - C_0)\rho_l(C_0) m_{w0}(0)/\rho_l(0) \quad (IV.8)$$

Alors nous pouvons définir la fraction d'eau évaporée à partir de l'échantillon à la fin du séchage comme $F = m_w(C_0)/m_{w0}(C_0)$, où $m_w(C_0)$ est la masse totale d'eau évaporée à la fin du séchage. Les résultats sont rapportés dans la figure IV. 11.

Dans ce qui suit, le facteur F est appelé le taux de la récupération de l'eau, ou simplement le taux de récupération. Comme peut être vu, la présence de sel n'empêche pas l'évaporation de la totalité d'eau initialement présente dans l'échantillon quand la dimension de bille est suffisamment grande tandis que « la récupération par évaporation » de l'eau est faible quand la taille moyenne des billes est suffisamment petite.

Bien que le nombre de données soit limité, on peut distinguer clairement deux régimes principaux dans la figure IV.11. Un premier régime qui correspond à la première situation où le taux de récupération F augmente avec la taille moyenne des billes et un deuxième régime, correspondant à la deuxième situation où le taux de récupération est près de 100% indépendamment de la taille des billes. Sous nos conditions expérimentales, le premier régime est observé pour les tailles moyennes de billes inférieures à 200 μm , alors que le deuxième régime est observé pour une taille moyenne de billes supérieure ou égale à 200 μm . Ce serait intéressant de réaliser des expériences pour de plus petites billes pour voir si le taux de récupération devient très petit ou atteint un plateau avant d'atteindre une valeur extrêmement petite.

L'observation visuelle de l'efflorescence nous permet de distinguer l'efflorescence croûte de celles choux-fleurs (Fig. IV.3) et les résultats précités indiquent que la transition de croûte à choux-fleurs à un grand impact sur le séchage. Comme montré sur les figures IV.2a-c, l'efflorescence en croûte a tendance à bloquer le séchage alors que, comme montré sur les figures IV.2d-f, l'efflorescence chou-fleur mène à des taux de séchage élevés pendant la première phase du séchage, comparés au cas de l'eau pure. Un autre point intéressant qui peut être élucidé à partir de la figure IV.2f est que le taux de séchage peut être même plus grand que le taux de séchage pour l'eau pure et cela est discuté dans ce qui suit. Comme illustré dans les figures IV.2a-f et dans la figure IV.11, les résultats sont

différents avec la concentration initiale 12.5% pour les dimensions de bille inférieures à 200 μm . La récupération de l'eau est beaucoup plus importante dans cette gamme de dimensions de bille. On peut aussi noter une variation non-monotone avec le plus faible taux de récupération de l'eau obtenu pour la taille moyenne de bille 130 μm . Des données supplémentaires seront désirables pour confirmer cette variation non-monotone. L'observation des visualisations de l'efflorescence à la fin du séchage indique toujours une efflorescence chou-fleur pour les (gammes #4 à #6) et croûte pour les plus petites billes (gammes #1 à #3). Donc une remarque surprenante est que la transition croûte/chou-fleur a beaucoup moins d'impact sur la récupération de l'eau que le cas de la fraction massique 25%.

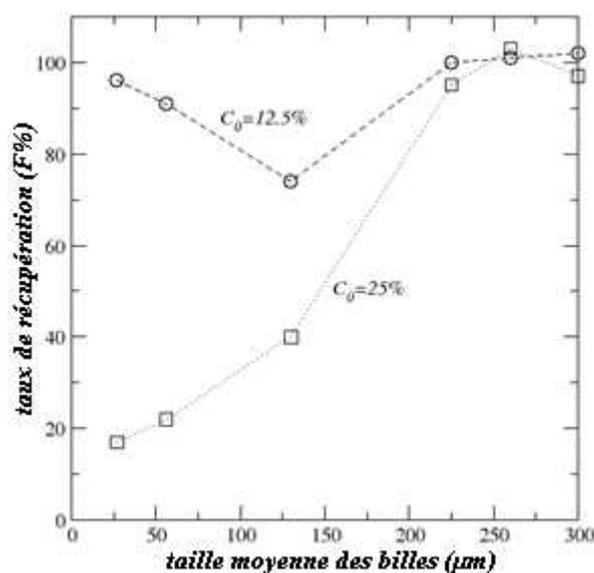


Figure IV.11- Evolution de la fraction massique initiale de l'eau évaporée à la fin du séchage en fonction de la taille moyenne de bille.

Néanmoins, les figures IV.2 a-f, montrent une évolution des courbes de masse évaporée avec la taille de billes. Les courbes pour $C_0=12.5\%$ sont encore beaucoup plus semblables à celles de l'eau pure quand l'efflorescence est chou-fleur. Le taux de séchage est plus petit dans la première phase de séchage (probablement dû à l'impact de sel sur l'activité de l'eau) mais la forme générale des courbes est semblable au cas de l'eau pure. Par contraste, la forme des courbes pour cette fraction massique de sel est assez différente quand l'efflorescence est en croûte. Pour les plus petites billes (gamme #1), il n'y a pas de première période qui ressemble à une période de taux constant (CRP). Le taux du séchage diminue progressivement tout le long du processus de séchage. Cela correspond à la forme parabolique dans Fig IV. 2a. Cette forme varie avec la taille des billes (comme représenté dans Fig IV. 2b-c) et tend progressivement vers la forme observée avec l'efflorescence croûte. Donc, bien que le type d'efflorescence n'affecte pas beaucoup le taux de récupération total, contrairement au cas $C_0=25\%$, le fait que l'efflorescence est en chou-fleur ou en croûte pour ce cas (c.-à-d.12,5%) a sûrement une influence et c'est visible à partir des courbes de masses évaporées.

IV.10. TAUX DE SECHAGE REHAUSSE DU A L'EFFLORESCENCE CHOU-FLEUR

Comme présenté précédemment, il peut être noté à partir de la figure IV.5f que le taux de séchage avec les billes de taille 300 μ m et la fraction de masse initiale 25% peut être même plus grand que le taux du séchage pour l'eau pure.

Ce résultat est complètement inattendu puisque l'activité de l'eau a_w ($a_w = p_v(C)/p_{v0}$), où $p_v(C)$ et p_{v0} sont respectivement la pression de vapeur pour une solution aqueuse de NaCl et la pression de vapeur pour l'eau pure diminue en présence de sel (Robinson et al., 1945). Comme représenté dans l'encart de la figure IV.5, la pression de vapeur de l'eau d'une solution aqueuse est une fonction décroissante de la fraction massique de sel. Pour une fraction massique de 25%, la pression de la vapeur est approximativement 75% de la pression de vapeur pour l'eau pure. Dans nos expériences de séchage, l'évaporation est conduite par transfert de masse.

Or le taux d'évaporation J est proportionnel à $(P_v(C) - P_{v\infty})$ où $P_v(C)$ et $P_{v\infty}$ sont respectivement la pression de vapeur d'équilibre à la surface d'une interface liquide/gaz et la pression vapeur dans l'enceinte conditionnée (étuve en plexiglas). Donc, comparé au cas de l'eau pure, on s'attend à ce que le taux d'évaporation dans la première phase de séchage soit réduit d'un facteur $\frac{a_w(C)p_{v0} - p_{v\infty}}{p_{v0} - p_{v\infty}} = \frac{a_w(C)p_{v0} - RH_{\infty}p_{v0}}{p_{v0} - RH_{\infty}p_{v0}}$. Pour $C_0 = 25\%$, cela donne $J(C)/J(0) \approx 74\%$, donc une réduction par un facteur de 25% comparé à l'eau pure. Cependant, comme mentionné auparavant, le taux d'évaporation pour $C = 25\%$ dans la figure IV.5f dans la première phase de séchage ne sont pas réduits mais au contraire sont rehaussés comparés à l'eau pure. Une observation semblable a été rapportée dans (Sghaier et al., 2009) à partir d'expériences avec milieux poreux modèles. L'explication était que l'efflorescence est poreuse, pompe par capillarité la solution aqueuse, et forme une surface d'échange plus grande entre le milieu poreux et l'air environnant. La nouvelle surface d'échange associée à l'efflorescence surcompense la réduction de la pression de vapeur d'équilibre due à la présence de sel.

Nous croyons que fondamentalement le même phénomène se produit quand la taille de billes est suffisamment grande. Notons que l'effet est en partie dû à la croissance du sel en s'agrippant tout le long des parois adjacentes à la surface de l'échantillon poreux. Cette croissance, qui est visible par exemple dans la figure IV.3b, augmente aussi la surface d'échange entre le système et l'air environnant. Une croissance remarquable autour de la surface de l'échantillon a été observée pour l'expérience avec la gamme #6 de tailles des billes pour laquelle un taux de séchage plus grand qu'avec l'eau pure est observé.

IV.11. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION INITIALE DU SEL SUR LE SECHAGE AVEC EFFLORESCENCE CHOUX-FLEUR

Nous nous intéressons ici à l'effet de la concentration initiale du sel sur le séchage pour la plus grande taille des billes (gamme #6, 300 μ m), caractérisée par une efflorescence chou-fleur. Les courbes de masse évaporée pour les différentes concentrations initiales testées sont représentées dans la figure IV.12. On peut aussi distinguer une première phase où l'évaporation est rapide suivie par une deuxième phase courte où le taux d'évaporation diminue rapidement. Le taux d'évaporation dans la première phase (exprimé en g/min) est estimé à partir de la masse évaporée après 400 min, c.-à-d. $J(C_0) \approx \frac{m_{400}}{400}$. Les résultats

sont représentés dans la figure IV.13. Il peut être souligné que le taux d'évaporation varie d'une façon non uniforme avec la fraction massique initiale du sel, avec un taux minimum observé pour la fraction massique initiale $C_0 \approx 18\%$. Cela pourrait déjà être anticipé à partir de la figure IV. 5f qui montre que l'évaporation est plus lente dans cette phase pour $C_0 = 12.5\%$, comparé aux cas 0% et 25%. Une explication naïve basée encore sur l'effet du sel sur la pression de la vapeur d'équilibre indiquerait que le taux d'évaporation adimensionnel dans cette phase devrait être comme suit

$$\frac{J(C_0)}{J(0)} \propto \frac{P_v(C) - P_{v\infty}}{P_{v0} - P_{v\infty}} \quad (IV.9)$$

Qui d'après l'encart de la figure IV.5, mènerait à une diminution uniforme des taux d'évaporation avec la concentration initiale du sel.

Comme discuté dans la section IV.10, le fait que le taux d'évaporation est plus grand pour la fraction de masse initiale 25% que pour l'eau pure peut être expliqué par la plus grande surface d'échange due à l'efflorescence. L'effet du taux de séchage rehaussé est une forte indication que les transferts qui se produisent dans l'efflorescence jouent un rôle très considérable dans le comportement non-monotone rapporté dans la figure IV.13. Il est présumé que le comportement non-monotone en fonction de la concentration initiale du sel dans la figure IV.13 est une conséquence du couplage entre le processus de l'évaporation et les transferts dans le milieu poreux et l'efflorescence en cours de croissance. Il peut être noté qu'un tel comportement non-monotone a été aussi observé dans les expériences avec le micromodèle bidimensionnel qu'on a étudié dans le chapitre précédent de ce manuscrit aussi bien que dans les expériences de séchage de longues colonnes de sable discutée dans Rad et al., (2013). Ces expériences comme les notre sont caractérisées par le développement majeur d'efflorescence dans la première phase de séchage.

La compréhension de ce couplage est bien sûr désirable mais plus de travail est exigé pour développer une analyse détaillée. Cependant, on peut relever de premières constatations à partir des prises de vues du sommet de l'efflorescence présentées dans la figure IV.14. Comme première remarque, on peut noter que l'efflorescence couvre pratiquement toute

la surface à $t = 300 \text{ min}$ pour les fractions massiques initiales de sel dans la gamme [18%, 25%] qui correspond à la branche croissante de la courbe de la figure IV.13. Une seconde remarque est que l'efflorescence est clairement plus développée à $t = 300 \text{ min}$ puisque la fraction massique initiale du sel augmente dans cette gamme fraction [18%, 25%]. Donc ici on peut conclure que l'augmentation du taux de séchage avec la fraction massique initiale de sel après un taux de séchage minimum (correspondant à $C_0 = 18\%$) dans la figure IV.13, est simplement du à l'augmentation de la surface d'échange associée à l'efflorescence. Cependant, cette discussion n'explique pas la branche décroissante de la courbe dans de la figure IV.13.

À partir de la figure IV.14, il est clair que dans la gamme [0%, 18%] l'efflorescence est d'autant plus développée que la fraction massique initiale de sel augmente (on note plus d'efflorescence pour 18% que pour 12.5%), alors que le taux de séchage baisse. Contrairement au cas des grandes fractions massiques initiales de sel, on peut noter cependant qu'une grande fraction de la surface moyenne poreuse est libre d'efflorescence à $t = 300 \text{ min}$ pour $C_0 = 7\%$ et 12.5%. L'absence de l'efflorescence dans la région centrale indique que la concentration de sel à la surface dans la région centrale libre d'efflorescence est inférieure à la concentration de saturation C_{sat} . Par conséquent et comme discuté auparavant, la pression de vapeur est plus grande dans la région centrale que dans la région périphérique où l'efflorescence est présente puisque comme montré dans l'encart de la figure IV.5, la pression de vapeur est une fonction décroissante de la concentration du sel.

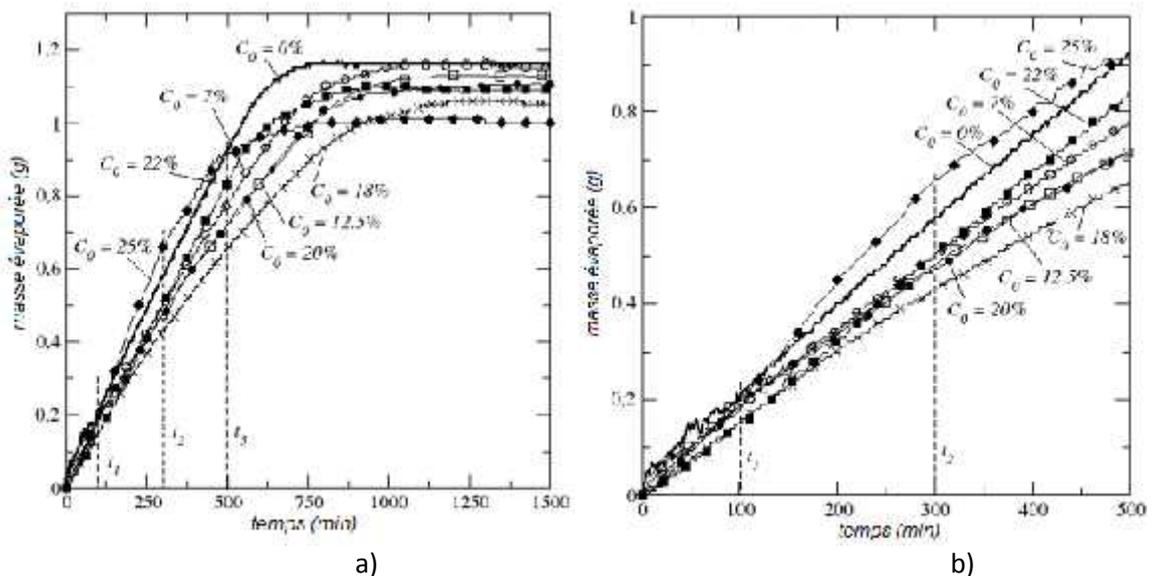


Figure IV.12- (a) Evolution de la masse évaporée en fonction du temps pour différentes fractions massiques de sel pour les billes de diamètres $300 \mu\text{m}$ (b) zoom sur les 500 premières minutes.

Donc le flux d'évaporation devrait être plus grand dans la région centrale libre d'efflorescence puisque le flux varie comme $(P_v(C) - P_{v\infty})$. De passage, ceci indiquerait que la distribution du flux représenté dans la figure IV.5 est seulement valide au commencement de séchage, au moins quand la concentration initiale du sel est assez petite à cause de l'évolution de la concentration du sel le long de la surface du milieu poreux. Il est présumé par conséquent que la concentration du sel à $t = 300 \text{ min}$ dans la région centrale est plus faible pour $C_0 = 7\%$ que pour $C_0 = 12.5\%$ (cela est confirmé par

les visualisations des sommets des efflorescence à $t = 500 \text{ min}$ qui montre une plus grande surface libre d'efflorescence pour le cas $C_0 = 7\%$). Cela mènerait par conséquent à un plus grand taux d'évaporation total pour le cas 7% comparé au cas 12.5%.

En résumé, pour une fraction massique de sel suffisamment grande, la distribution de la concentration du sel devient rapidement plus uniforme et proche de la concentration de saturation qui mène au développement rapide de l'efflorescence sur la surface entière. L'effet dominant qui explique la branche croissante dans la figure IV.13 est alors l'augmentation de la surface d'échange due au développement de l'efflorescence, avec la fraction massique initiale du sel. Pour une fraction massique initiale de sel suffisamment faible, une distribution de la concentration du sel non-uniforme se développe à la surface, et donc les flux d'évaporation plus grands dans la région centrale sur une période considérable de séchage.

Cet effet de distribution non-uniforme serait plus marqué quand la concentration initiale diminue, ce qui explique la branche décroissante de la courbe dans la figure IV.13.

Avant de clore cette section, deux points peuvent être notés. En premier, un comportement non-uniforme attendu pour les gammes de dimension de bille #4 et #5 puisque les résultats représentés dans les figures IV.2 d et IV.2e montrent que l'évaporation est plus lente dans la première phase pour $C_0 = 12.5\%$, comparé aux cas 0% et 25%. Donc il est prévu que de tels comportements non-monotones seront observés quand l'efflorescence est chou-fleur.

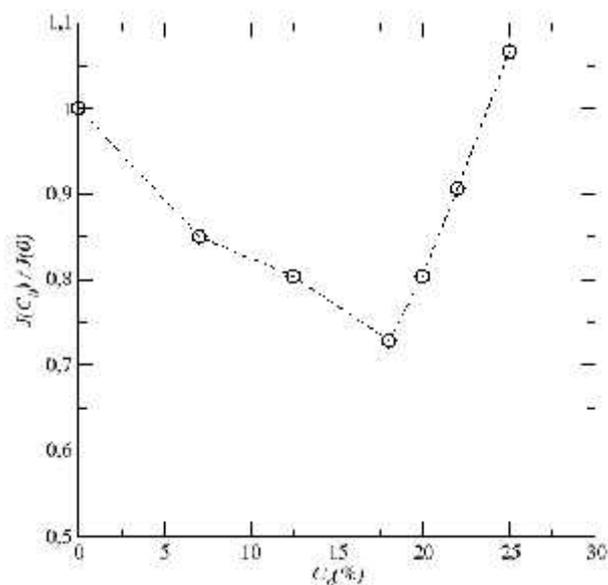


Figure IV.13- Evolution du flux d'évaporation en fonction de la fraction massique initiale pendant la première phase de séchage pour les billes de diamètre 300 μm .

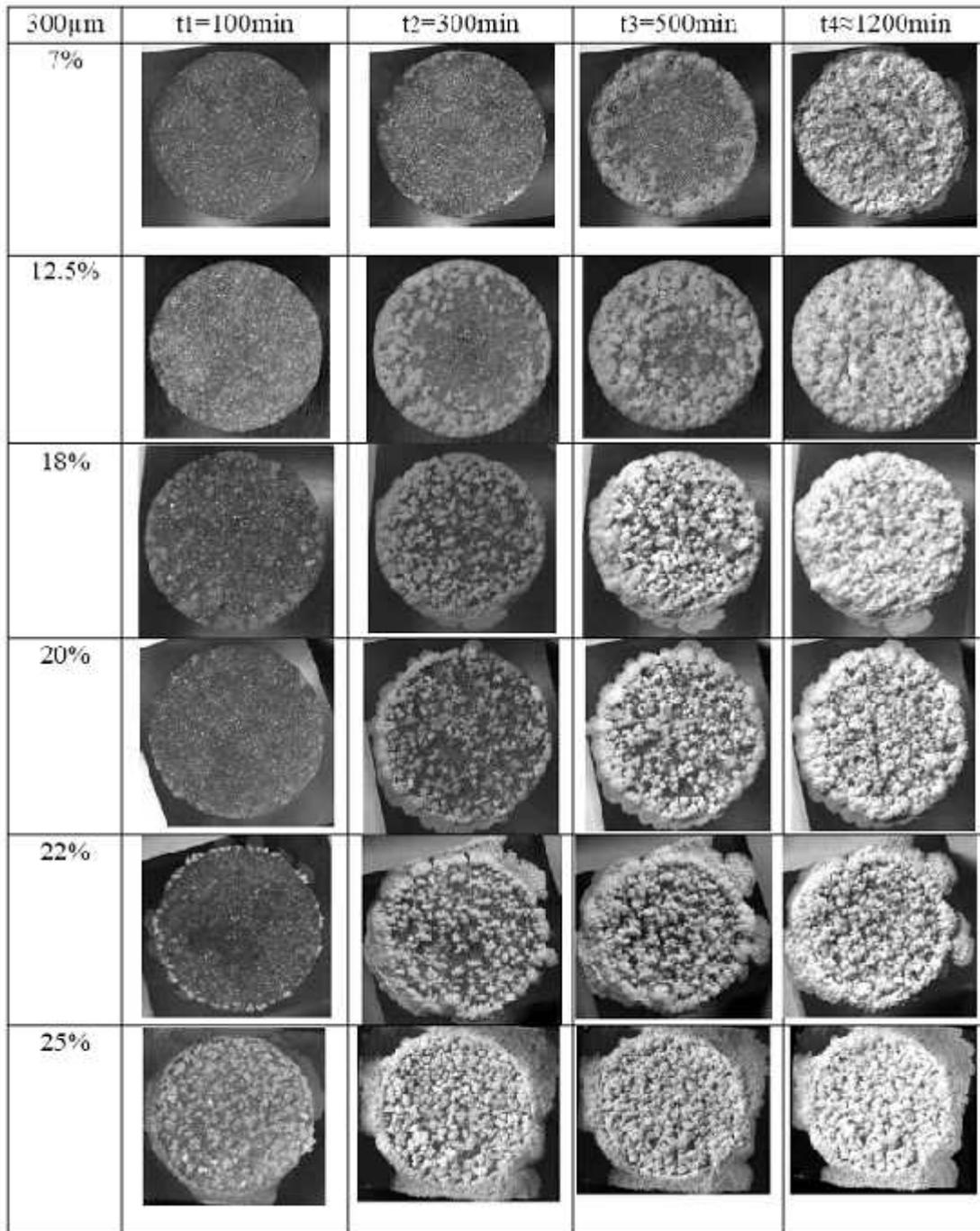


Figure IV.14-Visualisations de la surface de l'échantillon à différents temps pour différentes concentrations initiales pour l'empilement formé de billes de diamètre 300 μ m.

IV.12. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION INITIALE DU SEL SUR LE SECHAGE AVEC L'EFFLORESCENCE EN CROUTE

Les figures IV.2 a-c suggèrent un comportement différent quand l'efflorescence est en croûte puisque le taux d'évaporation moyen dans la première phase diminue avec la concentration initiale. La variation du taux d'évaporation moyen avec la concentration initiale pourrait être par conséquent monotone dans ce cas. Il serait intéressant d'explorer cette question à partir d'expériences supplémentaires pour plus de trois concentrations initiales.

Ceci est confirmé par les résultats de la fig. IV.15 pour les tailles de billes de la gamme #2 (c.à.d. 50-62 μ m). Pour cette gamme comme déjà étudié l'efflorescence est de forme croûte et le flux d'évaporation moyen diminue d'une façon monotone avec la décroissance de la concentration initiale du sel. Ceci est aussi confirmé par fig. IV 16 qui montre la fraction d'eau évaporée en fonction de la fraction massique initiale de sel au cours de la manipulation.

Contrairement à l'efflorescence chou-fleur, l'efflorescence croûte bloque ou limite sévèrement l'évaporation. Donc, l'évaporation dans ce cas doit avoir lieu essentiellement à partir de la fraction du milieu poreux qui ne contient pas d'efflorescence. Cette surface libre d'efflorescence se réduit au cours du séchage suite à la colonisation centripète (voir section IV.5). Plus la surface qui ne contient pas d'efflorescence est réduite plus le taux d'évaporation est réduit. Combiné avec le fait que l'activité de l'eau décroît avec l'augmentation de la concentration du sel, ceci est en mesure d'expliquer la décroissance monotone du flux d'évaporation moyen avec l'augmentation de la concentration initiale du sel quand l'efflorescence est croûte puisque la réduction de la surface ne contenant pas d'efflorescence est plus importante quand la concentration initiale du sel est plus élevée.

Une analyse plus complète doit prendre en compte le fait que le ménisque à la surface recule d'abord dans les pores les plus larges.

Il est donc possible que certains pores à l'interface sont libres de solutions (ils ne contiennent pas de solution) et restent donc libre d'efflorescence. Procurant ainsi des passages de vapeur entre les ménisques internes et l'air externe. Ceci est plus probable de se produire avec les faibles fractions massiques initiales. Ceci est en mesure d'expliquer le taux de récupération important de l'eau pour les faibles fractions massiques initiales voir Fig. IV.16.

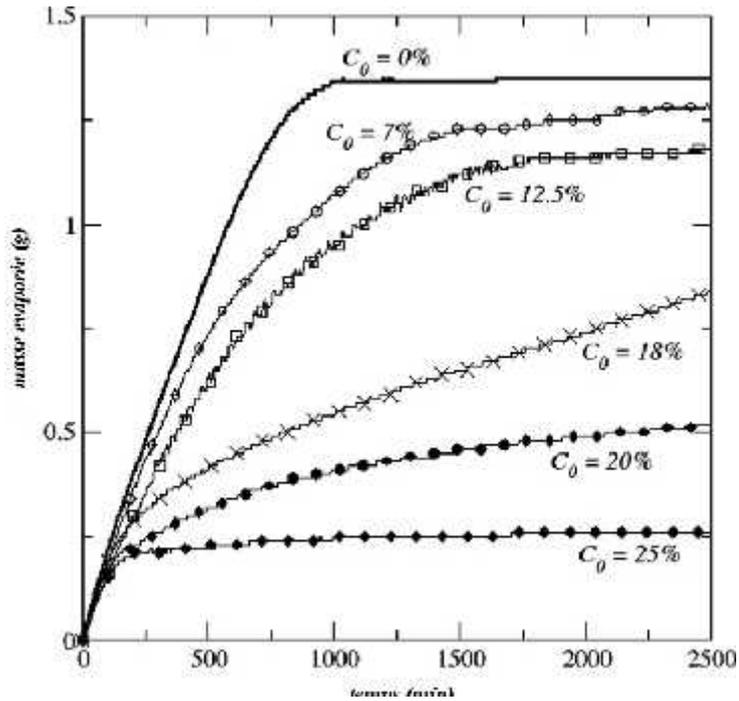


Figure IV.15- Evolution de la masse évaporée en fonction du temps pour différentes concentrations initiales pour la gamme de bille #2 de diamètres (50-62 μ m)

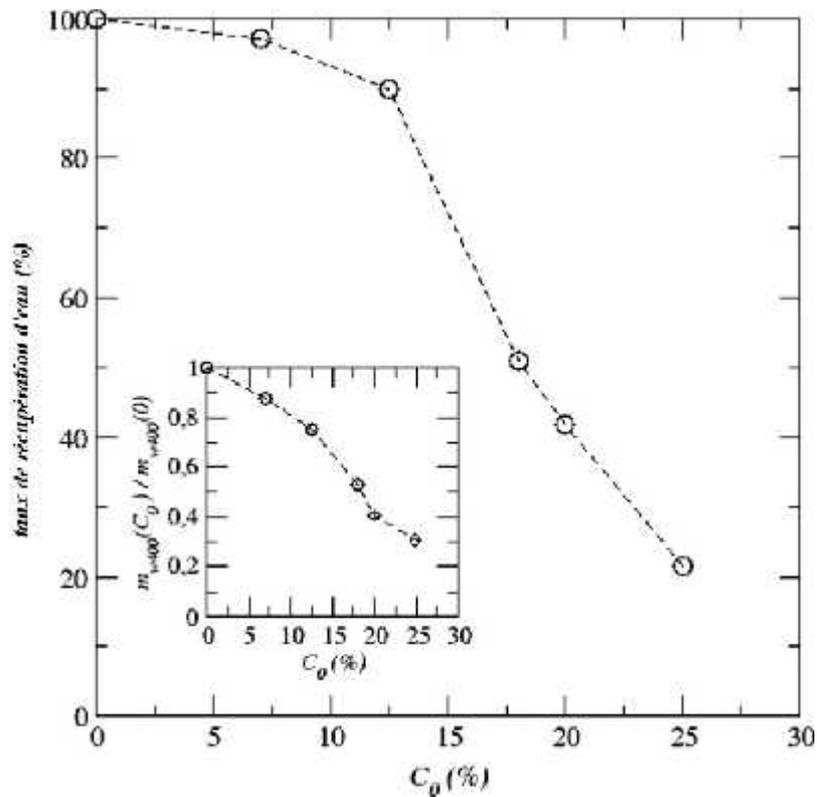


Figure IV.16- Evolution de la fraction initiale de masse de l'eau évaporée à la fin de l'expérience (t=2500min) comme fonction de la concentration initiale de la solution pour la gamme de bille #2 de diamètres (50-62 μ m). L'encart représente la masse d'eau adimensionnelle évaporée à t=400min en fonction de la concentration initiale pour la même gamme de billes

IV.13. MODELE PHENOMENOLOGIQUE SIMPLE DE LA CROISSANCE DE L'EFFLORESCENCE

Afin d'expliquer la transition croûtes/ choux fleurs observée dans nos expériences quand la dimension de bille varie, nous proposons dans cette section un modèle phénoménologique simple. En réalité, la compréhension détaillée de cette transition nécessite beaucoup plus de travail à cause de la complexité des phénomènes impliqués dans le processus mais nous croyons que ce modèle simple donne des perspectives intéressantes. Le modèle est basé sur une série de suppositions et de simplifications. En premier lieu, nous considérons qu'au début l'efflorescence est chou-fleur (discontinue) indépendamment de la dimension des billes. C'est ce qui se passe après cette phase qui décide si l'efflorescence restera discontinue et former des choux-fleurs ou deviendra croûte.

Pour simplifier l'analyse, les structures de sel individuelles sont modélisées par des cylindres poreux de hauteur h_e et de diamètre $d_e = d$, où d est le diamètre des billes. La distance moyenne a entre les patches est aussi proportionnelle à la taille de billes. Nous prenons $a \approx 2d$. La porosité du cylindre de sel est ε_e indépendamment de la taille des billes.

La perméabilité du cylindre de sel dépend de la taille des billes et elle est exprimée en utilisant la relation standard de Kozeny-Carman qui suppose que la perméabilité de la structure de sel varie avec la taille des billes comme la perméabilité de l'empilement de

billes où $K_e = b \frac{v_e^3 d^2}{(1-v_e)^2}$, b est un facteur numérique. La perméabilité de la structure de

sel est plus petite que la perméabilité de l'empilement de billes et ceci est pris en considération à travers le choix de la valeur de b .

En suite, chaque cylindre grandit suite au dépôt du sel au sommet de sa surface. Donc au sommet de la surface d'aire $A = \pi d_e^2 / 4$, le taux du flux de masse Q induit dans la structure de l'efflorescence devrait équilibrer le taux d'évaporation, d'où l'expression :

$$Q = A j_e \quad (IV.10)$$

j_e étant le flux d'évaporation au sommet de l'efflorescence.

Grace à la sélection de la surface du milieu poreux libre d'efflorescence (sans efflorescence de sel) entre les structures de sel, on suppose que l'évaporation prend place essentiellement au sommet des structures de sel. Le lecteur peut se référer à Veran-Tissoires et al. (2012c) pour plus de détails sur l'effet de la sélection.

Supposons que les structures du sel, de diamètre d , forment une géométrie carrée et sont à une distance $2d$ l'un de l'autre (voir figure IV.17). Le flux d'évaporation au sommet de

la surface des structures de sel peut être exprimé comme $j_e \approx \frac{4d^2}{(fd^2/4)} j$, ce qui donne

$$j_e \approx 5. j$$

Ce cylindre de sel est saturé par la solution à cause de la montée capillaire. Pour exprimer la pression capillaire au sommet du cylindre, nous utilisons une expression développée pour un empilement de particules (Veran-Tissoires et al., 2012c), $P_{ce} = c \frac{(1-v_e)^\dagger}{v_e d}$ où c est un facteur numérique, σ est la tension de surface pour laquelle nous avons supposé que la solution est parfaitement mouillante. En utilisant la loi de Darcy, la vitesse du flux dans le cylindre de sel saturé peut être exprimée comme,

$$Q = -A_{\dots\ell} \frac{K_e}{\mu} \left(\frac{P_\ell(h_e) - P_\ell(0)}{h_e} + \dots\ell g \right) \quad (IV.11)$$

Où μ est la viscosité de la solution, g l'accélération gravitationnelle, $\dots\ell$ est la densité de la solution, $P_\ell(h_e)$ est la pression dans le liquide au sommet du cylindre alors que $P_\ell(0)$ est la pression dans le liquide au fond du cylindre.

Etant donné le saut de la pression capillaire au ménisque à la surface du milieu poreux libre d'efflorescence. Pour un empilement aléatoire de particules sphériques, cette pression capillaire peut être exprimée (Veran-Tissoires et al., 2012c) comme suit:

$$P_{c_{pm}} = \frac{6(1-v)^\dagger}{v d} = P_{atm} - P_\ell(0), \text{ où } \varepsilon \text{ est la porosité du milieu poreux. Au sommet du}$$

cylindre, nous avons une expression similaire: $P_{ce} = c \frac{(1-v_e)^\dagger}{v_e d} = P_{atm} - P_\ell(h_e)$. En

combinant les équations précitées, cela mène à:

$$j_e = -\dots\ell \frac{K_e}{\mu} \left(\frac{P_{cmp} - P_{ce}}{h_e} + \dots\ell g \right) \quad (IV.12)$$

À partir de ce résultat, on peut obtenir une évaluation de la hauteur maximale de chaque cylindre:

$$h_e = \dagger d \left(\frac{c \frac{1-v_e}{v_e} - 6 \frac{1-v}{v}}{\dots\ell g d^2 + j_e \frac{\epsilon (1-v_e)^2}{b v_e^3}} \right) \quad (IV.13)$$

Où ϵ est la viscosité cinématique de la solution. Cette équation peut être exprimée dans la forme adimensionnelle suivante

$$\frac{h_e}{d} = \left(\frac{c \frac{1-v_e}{v_e} - 6 \frac{1-v}{v}}{B + Ca} \right) \quad (IV.14)$$

Où $B = \frac{\dots \epsilon g d^2}{\dagger}$ est le nombre de Bond, qui caractérise la compétition entre effets

capillaire et gravitaire dans la structure de sel, alors que $Ca = \frac{j_e \epsilon (1 - v_e)^2}{b v_e^3 \dagger}$ est le nombre

capillaire qui caractérise la compétition entre effets capillaire et visqueux dans la structure du sel.

L'équation (IV.14) montre que les structures de l'efflorescence ne peuvent pas dépasser une certaine hauteur donnée par l'équation (IV.14). Cette hauteur maximale est en rapport directement avec la montée capillaire dans la structure du sel.

Comme pour les problèmes classiques des effets mèches dans les milieux poreux (Veran-Tissoires et al., 2012c), la montée peut être limitée par les effets de la gravité, effets visqueux ou les deux ensembles.

La variation de la hauteur h_e des structures de sel avec le diamètre des billes a été calculée en utilisant l'équation (IV.13) pour les valeurs des paramètres représentatives de nos expériences : $j \approx 10^{-4} \text{ kg/m}^2/\text{s}$, $\epsilon_e = 0.04$, $\epsilon = 0.36$, $c = 6 \cdot 10^{-2}$, $b = 10^{-2}$ (ce qui correspond à une porosité moyenne dans la structure de sel 100 fois plus petite que celle de l'empilement de billes sous-jacent).

A partir des résultats représentés sur la figure IV.17, on note que la hauteur h_e des structures salines (cylindres) est centimétrique pour les plus grandes billes alors que pour la dimension de bille inférieure à 100 μm , cette hauteur maximale décroît brusquement. Pour la dimension 26 μm (gamme #1), la hauteur maximale des structures de sel est de l'ordre de 2-3 mm (voir figure IV.17). Ces ordres de grandeur sont cohérents avec les observations expérimentales.

Nous ne prétendons pas bien sûr que ce simple modèle peut mener aux prédictions vraiment quantitatives vu les nombreuses hypothèses considérées dans le choix des valeurs des paramètres.

Néanmoins, le but essentiel de ce simple modèle étant plutôt de suggérer un scénario de croissance. En effet, pour les tailles de billes suffisamment grandes (>100 μm), les structures de l'efflorescence peuvent grandir de bas en haut jusqu'à une hauteur importante et cela mène à une efflorescence chou-fleur.

Par contraste, l'augmentation des structures du sel serait limitée rapidement à cause de l'action combinée des effets de gravité et effets visqueux quand les tailles de billes sont suffisamment petites. Par conséquent, les parties d'efflorescence naissantes grandiraient latéralement plutôt que verticalement, s'unissant rapidement les unes avec les autres pour former une croûte.

Ce simple modèle suggère aussi que la transition choux fleurs/ croûte devrait se produire aussi pour une dimension donnée de bille quand le flux d'évaporation varie suffisamment. Dans le cas de nos expériences, l'efflorescence pourrait devenir en croûte avec les plus grandes dimensions de bille si le flux d'évaporation est suffisamment élevé (en utilisant un ventilateur par exemple ou en augmentant la température). Elle pourrait en contre partie devenir chou-fleur avec les plus petites billes si les flux d'évaporation sont suffisamment

diminués (en augmentant par exemple l'humidité relative dans la chambre). Dans le cadre d'un mastère (Ben Hadj Abdallah, 2013), nous avons réalisé des expériences qui paraissent en accord avec ces idées et plus de travaux sur ce sujet sont en cours de dépouillement dans le cadre de la thèse de Ben Hadj Abdallah, afin de répondre aux diverses interrogations soulevées dans cette thématique.

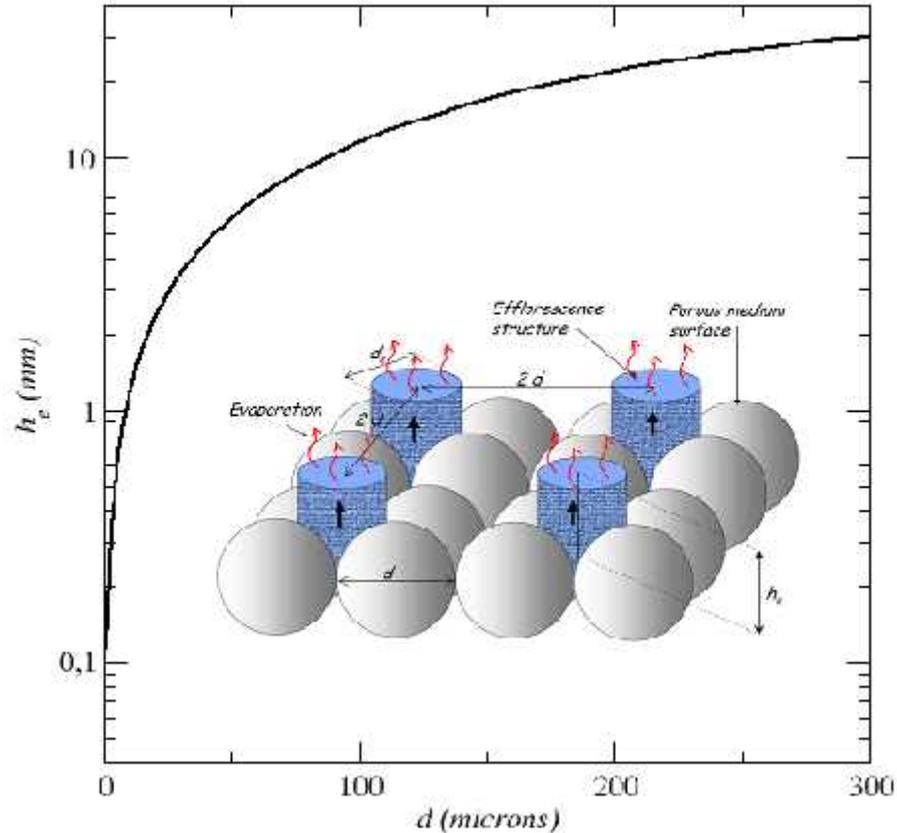


Figure IV.17-Evolution de La hauteur de la structure d'efflorescence en fonction du diamètre des billes (Equation (IV.13)).

IV.14. Impact de la variation du flux d'évaporation sur la formation croûte ou chou-fleur

La variation du flux d'évaporation dans nos expériences pourrait être assurée comme sous mentionné dans la section précédente en variant la température de l'enceinte ou en changeant l'humidité relative.

Dans cette section, des expériences sont réalisées toujours en utilisant des empilements aléatoires de billes avec cette fois uniquement cinq différentes gammes de diamètres de billes (faute de stock) [5-50 μm], [50-62 μm], [100-160 μm], [200-270 μm], 300 μm . Les conditions expérimentales sont identiques à celles utilisées précédemment sauf que cette fois ci dans une première partie nous réalisons les expériences humidité fixe et à divers températures de l'enceinte et dans une seconde partie nous fixons la température et nous manipulons à divers humidités relatives dans l'enceinte.

IV.14.1. Variation de la température

Les expériences de cette partie sont réalisées dans l'étuve en tôle inoxydable (voir chapitre II). Elles ont pour but d'étudier l'impact de la variation de la température de l'étuve sur le séchage et l'efflorescence. Ces expériences sont menées pour une concentration initiale de sel $C_0 = 25\%$, une humidité relative dans l'enceinte de conditionnement $HR = 21\%$ et pour deux températures différentes 35°C et 50°C .

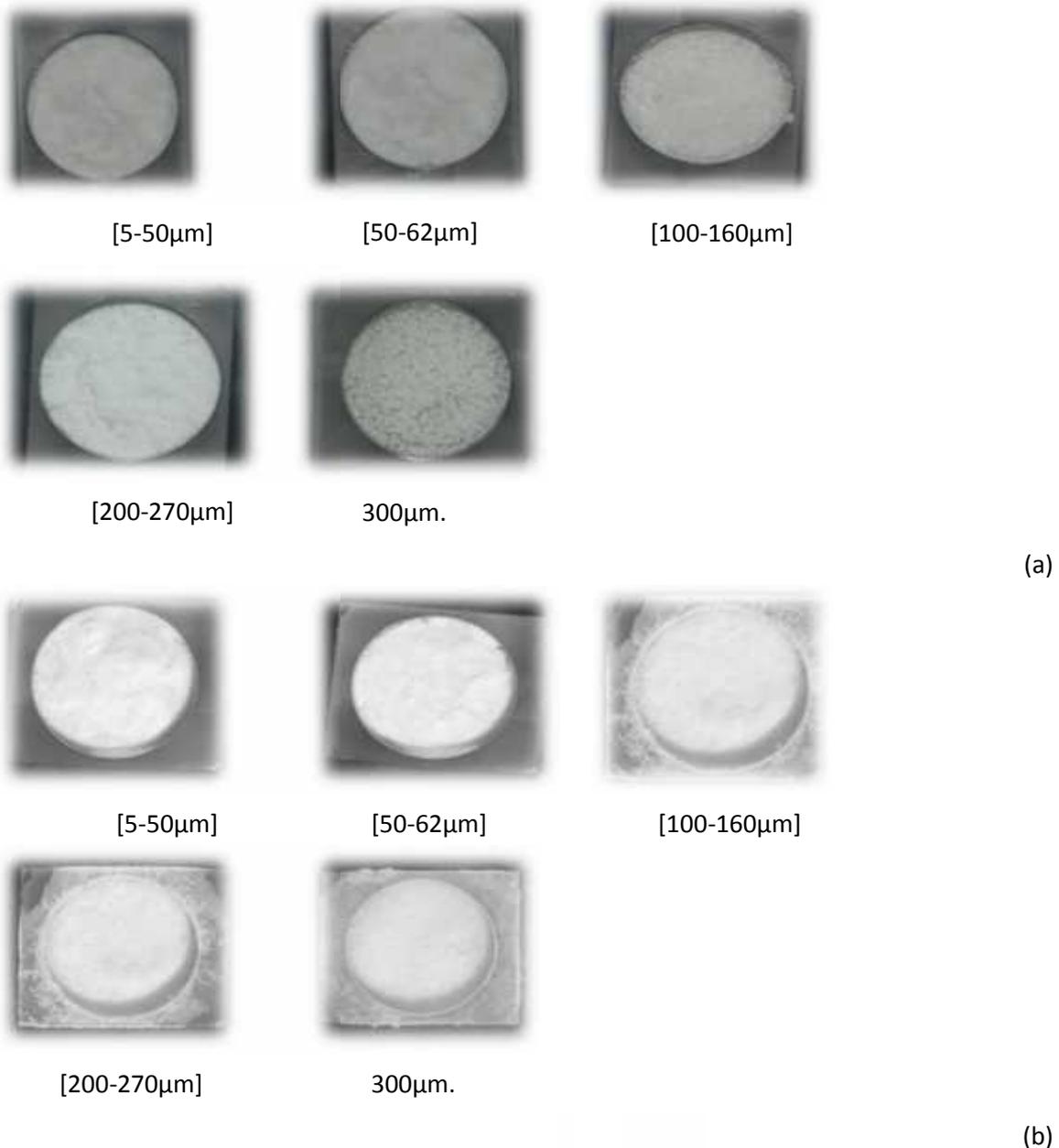


Figure IV.18- Visualisations de la surface de l'échantillon à $t=482\text{min}$ pour les différentes gammes de billes, une concentration initiale $C_0 = 25\%$ et une humidité relative 21% a) température $T=35^\circ\text{C}$ b) température $T=50^\circ\text{C}$

En examinant les images de la figure IV.18 correspondantes aux deux gammes de températures, nous retrouvons des structures croûtes pour les petites tailles de billes et des structures choux-fleurs pour les grandes tailles de billes. Cependant, l'effet marquant concerne la structure chou-fleur, elle n'a pas la même forme et la même hauteur en augmentant la température. En effet, une augmentation de la température est accompagnée par un affaissement de la structure chou-fleur. Cet affaissement, dû à la température, transforme la structure à une structure semblable à une croûte. Ce résultat est attendu suite à l'élévation du flux d'évaporation par l'augmentation de la température (voir figure 4). On note aussi l'apparition du « creeping » de croissances cristallines qui débordent à l'extérieur de l'embout.

En analysant les cinétiques de séchage pour les petites tailles de billes (Fig. IV.19a), on peut constater qu'une augmentation de la température réduit voire supprime l'effet de blocage de l'évaporation par la structure croûte et par suite l'augmentation de la quantité de masse évaporée pour des temps élevés avant la fin de séchage. La suppression de l'effet de blocage sous l'effet de la température nous a incité à étudier la structure croûte au cours de sa formation et l'impact de la variation de température sur cette structure déjà formée. Les cinétiques pour les grandes tailles de billes (Fig. IV.19b) indiquent une augmentation très légère de la quantité d'eau évaporée. Ces augmentations s'expliquent par l'augmentation du flux d'évaporation suite à l'augmentation de la température (voir Fig. IV.20). On relève une augmentation du flux atteignant jusqu'à 300% pour les petites tailles de billes et 150% pour les grandes tailles des billes. Par contre, on relève une diminution du flux d'évaporation avec la température des grains de taille 100-160 μm . D'autres expériences avec cette taille de billes sont prévues dans le futur.

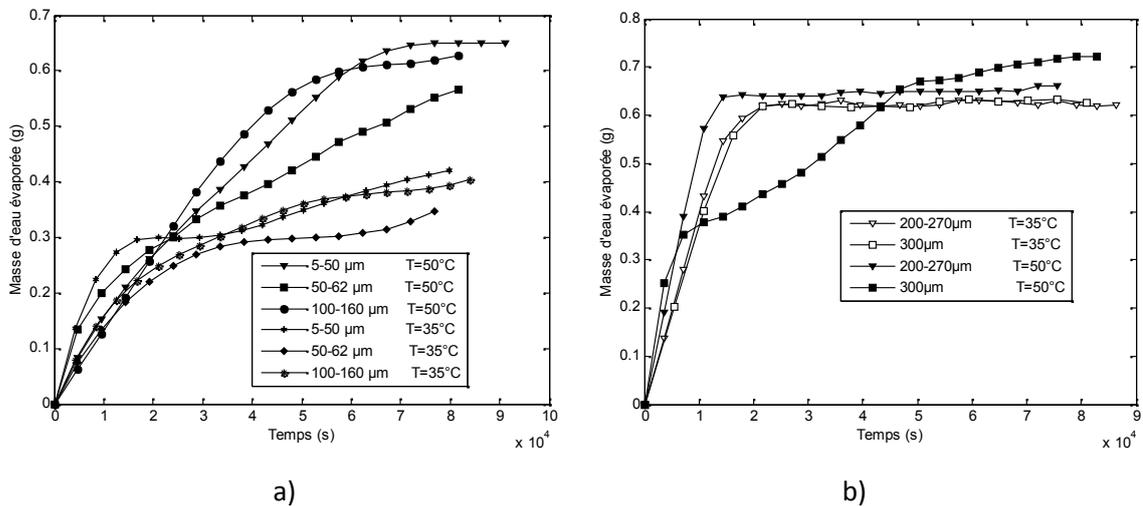


Figure IV.19- Cinétiques de séchage pour $C_0 = 25\%$ à divers température et à 21% d'humidité a) cas des petites tailles de billes b) cas des grandes tailles de billes

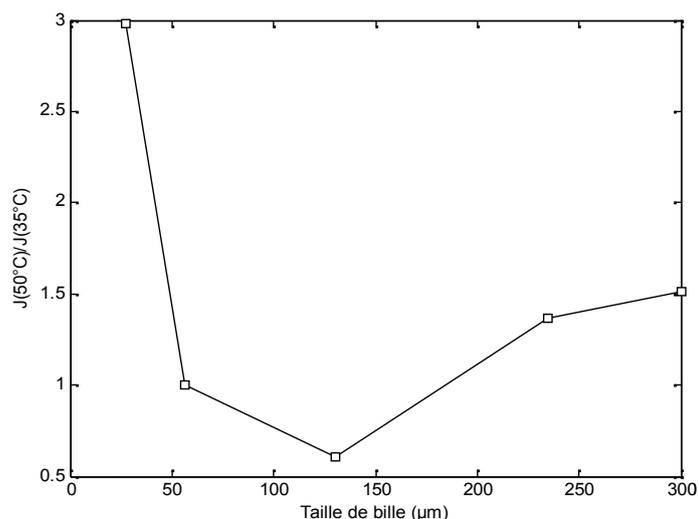


Figure IV.20- Effet de l'augmentation de la température sur le flux d'évaporation en fonction de la taille des billes pour une concentration initiale $C_0= 25\%$ et une humidité relative fixe $HR=21\%$

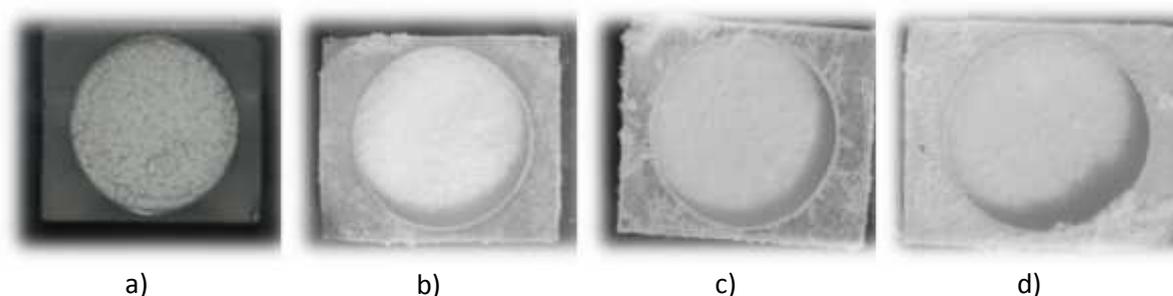


Figure IV.21- Evolution de la structure de l'efflorescence à $t= 482\text{min}$ en augmentant la température pour une gamme de bille de $300\mu\text{m}$ à 21% d'humidité a) $T=35^\circ\text{C}$ b) $T=50^\circ\text{C}$ c) $T=57^\circ\text{C}$ d) $T=64^\circ\text{C}$

Comme grâce à l'étuve en tôle inoxydable (voir chapitre II) nous pouvons désormais balayer une large gamme de température et d'humidité, nous avons alors réalisé les expériences pour deux autres températures qui sont 57°C et 64°C . Les expériences sont réalisées sous ces températures avec la gamme de bille $300\mu\text{m}$ et à 21% d'humidité dans le but de mieux explorer l'effet de l'augmentation de température.

L'analyse des cinétiques de séchage correspondantes à ces manipulations (figure IV.22) montre qu'à la température 35°C , les trois périodes de séchage (CRP, FRP, RFP) sont présentes, par contre à une température plus élevée, il y a quatre périodes. En effet, la période à taux de séchage constant (CRP) est suivie par une autre période de vitesse de séchage différente et variable au cours du temps. Les résultats montrent aussi, que la durée de la première période diminue avec la température et le taux d'évaporation, pendant la première période croît avec la température.

Les résultats montrent que si la température dépasse une certaine limite la structure n'est plus chou-fleur (Fig. IV.21a). Elle devient plutôt poudreuse et ne présente pas de discontinuité donc elle couvre toute la surface, elle est plutôt sous forme croûte (Fig. IV.21

b-c). Pour des températures élevées, l'efflorescence croît horizontalement et peut se former à l'extérieur de l'échantillon.

Une analyse des visualisations des efflorescences au cours, du temps pour ces manipulations à divers températures, nous permet d'élaborer un diagramme de transition croûte / chou-fleur sous l'effet de la température représenté dans la figure IV.23). Ce diagramme montre que l'augmentation de la température peut entraîner une formation croûte même pour les plus grandes tailles de billes qui dans le cas normal de température 35°C donnait une formation chou-fleur. Ce diagramme montre aussi que dans le cas de nos manipulations la température de 50°C était suffisante pour assurer ce passage chou-fleur/ croûte.

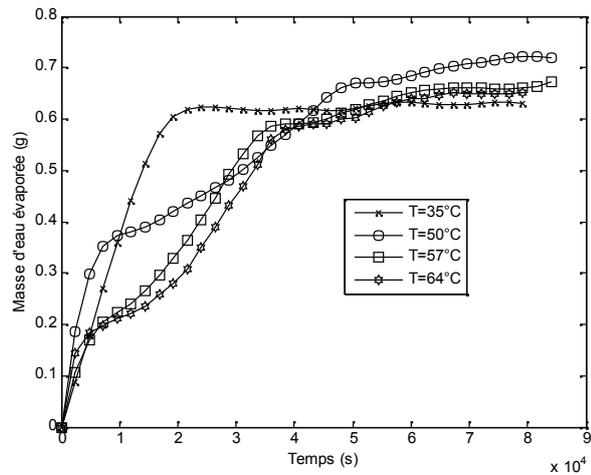


Figure IV.22-Variation de la cinétique de séchage avec l'augmentation de la température pour une taille de 300µm, une humidité relative HR=21% et une concentration initiale de 25%.

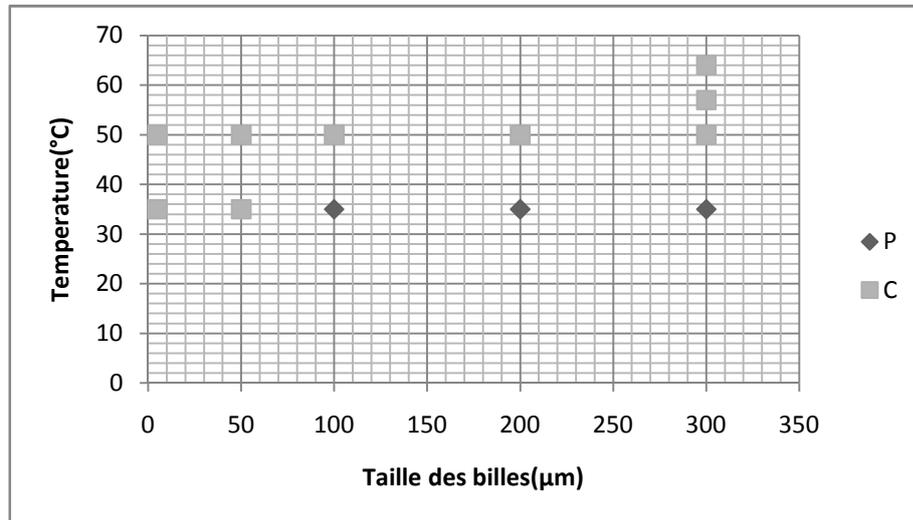


Figure IV.23- Diagramme de transition croûte / chou-fleur sous l'effet de la température. La lettre P indique la formation chou-fleur (patchy) et la lettre C indique celle croûte (crusty)

IV.14.2. Variation de l'humidité relative

Pour les mêmes gammes de billes utilisées dans cette étude, nous fixons une température de 35°C dans l'étuve et nous réalisons les manipulations pour quatre différentes humidités relatives 31%, 51%, 61% et 71% toujours pour une concentration initiale de 25% et pour les cinq gammes de billes.

Les visualisations à un instant intermédiaire $t=20\text{min}$, montrent que l'augmentation successive d'humidité relative ralentie énormément l'évolution d'efflorescence. En effet pour les plus faibles humidités relatives, l'efflorescence envahit toute la surface du milieu poreux tandis que pour les humidités élevées aucune cristallisation n'est observée à cet instant (voir figure IV.24).

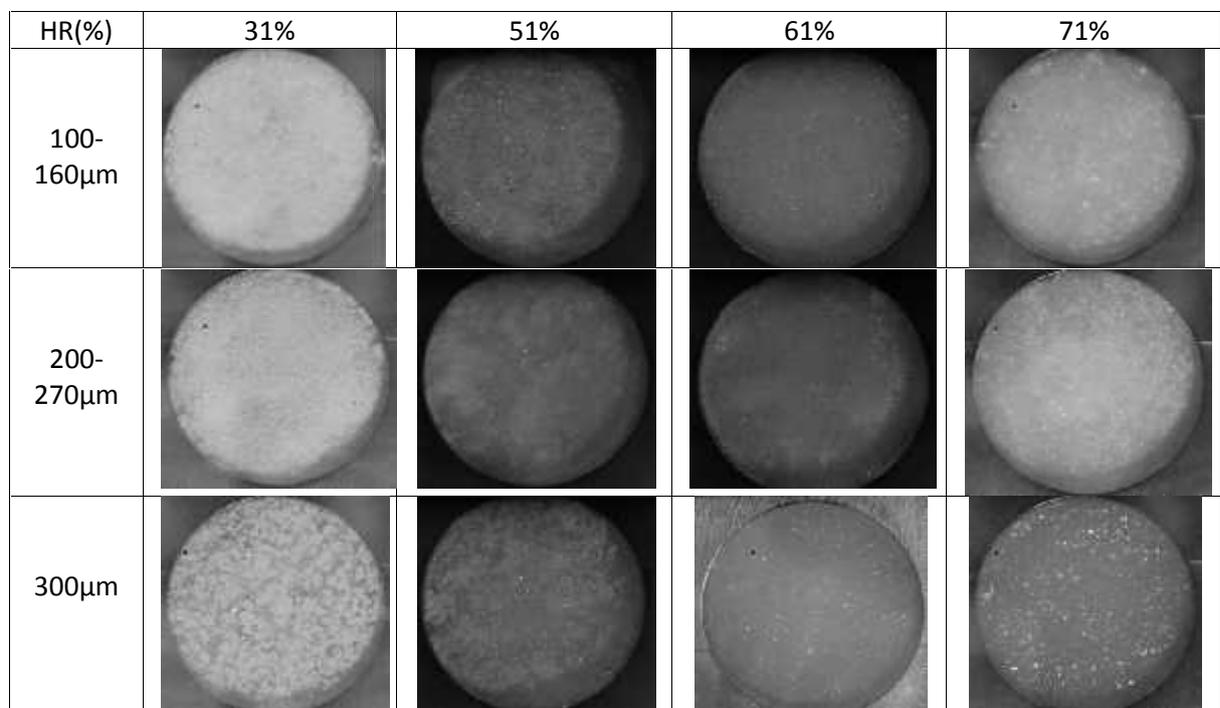


Figure IV.24- Visualisations de la surface de l'échantillon $t=20\text{min}$ pour différentes tailles de billes des empilements et différentes humidités relatives, la concentration initiale de la solution est de 25% et la température est de 35°C.

Ce ralentissement de formation d'efflorescence peut être expliqué par la diminution des flux d'évaporations en début de séchage due à l'augmentation de l'humidité relative (voir figure IV.25).

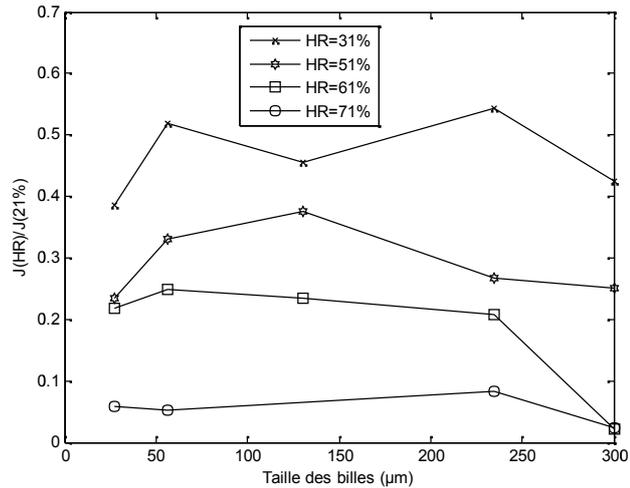


Figure IV.25- Effet de la variation de l'humidité relative sur le flux d'évaporation en fonction de la taille des billes pour une concentration initiale de 25% et température de 35°C

HR(%)	31%	51%	61%	71%
100-160µm				
200-270µm				
300µm				

Figure IV.26- Visualisations de la surface de l'échantillon $t=1400$ min pour différentes tailles de billes des empilements et différentes humidités relatives, la concentration initiale de la solution est de 25% et la température est de 35°C.

A l'instant 1400 min les efflorescences sont bien développées pour les faibles humidités (31% et 51%) et le séchage est achevé, tandis qu'on détecte les premières cristallisations pour la valeur 61% et très peu ou aucune cristallisation pour 71% selon les tailles de billes (Fig. IV.26) et que le séchage s'est poursuivi encore pendant 2 semaines. En examinant les photos finales du séchage un effet marquant est mis en évidence qui est l'apparition de la structure chou-fleur au cours de séchage pour la taille 5-50µm et 50-62µm (Fig. IV.28) et ces structures sont très développées et de tailles plus importantes que celles obtenues pour les grandes tailles de billes. La compréhension d'un tel développement nécessite plus

d'attention. En effet en augmentant l'humidité, le flux d'évaporation en début de la manipulation diminue avec une cadence plus soutenue d'autant plus qu'on augmente l'humidité. Quand l'humidité relative atteint 71% ce flux est au 1/10 de celui à 21% quelque soit la taille des billes (Fig. IV.25).

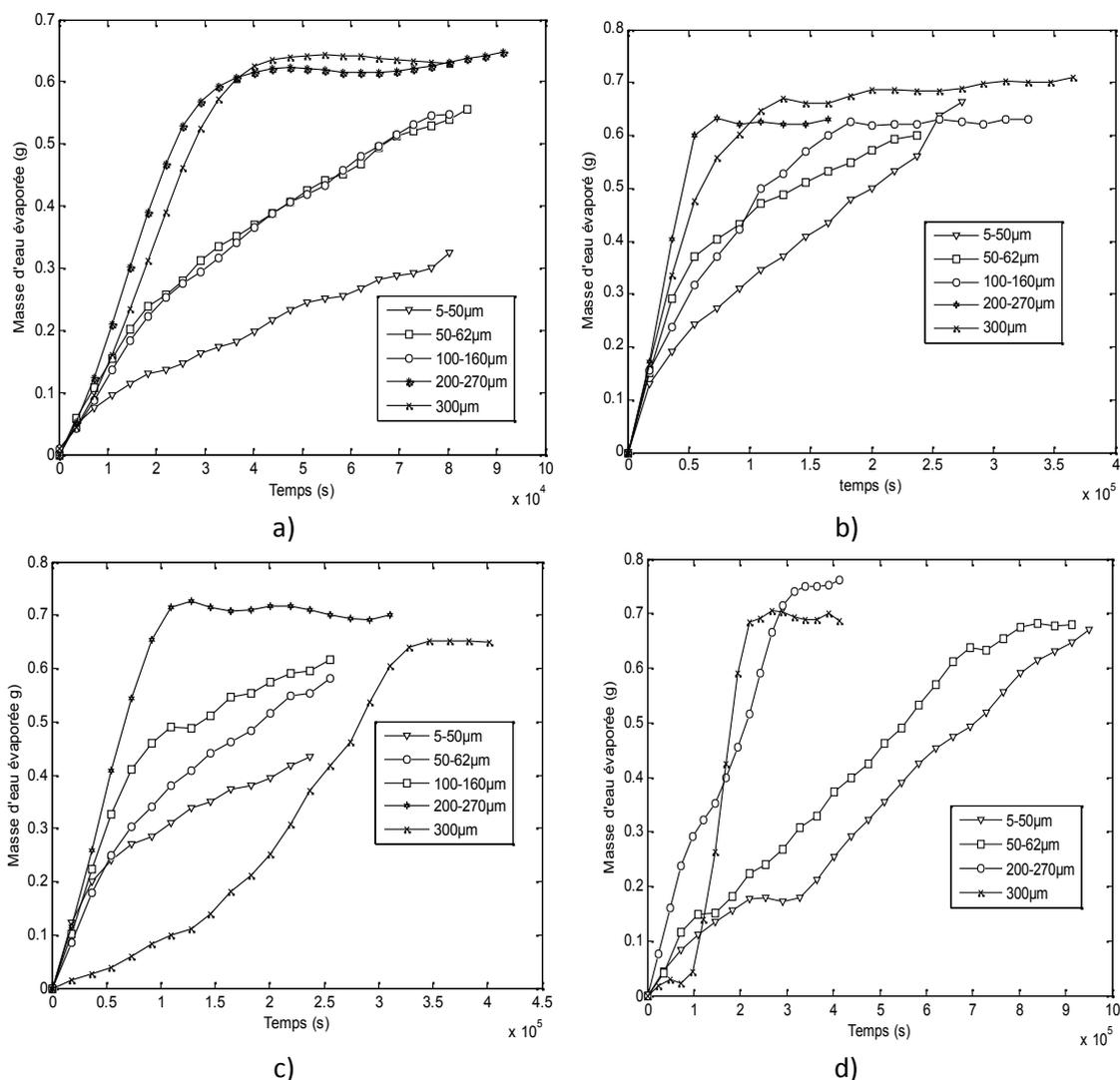


Figure IV.27- Cinétique de séchages pour différentes valeurs d'humidité relative avec les cinq tailles des billes à 35°C et une concentration initiale 25% a) HR=31% b) HR=51% c) HR=61% d) HR=71%

Il est aussi à noter que l'axe des temps dans les courbes de la Fig. IV.19 où l'humidité est de 21% et celles de la Fig. IV.27a est de l'ordre de 10^4 s tandis que dans les autres courbes c.-à-d. (Fig. IV.27 b-d), ce temps est de l'ordre de 10^5 s donc le séchage est beaucoup plus lent.

Ainsi le ralentissement de l'évaporation (voir cinétique de séchage Fig. IV.19 et Fig. IV.27) retarde la formation d'efflorescence. Cette diminution du flux d'évaporation peut être à l'origine de la formation de croissance choux-fleurs très développées pour les petites tailles de billes (Fig. IV.28).

En explorant les visualisations pour différentes tailles de billes à différentes humidités relatives, un diagramme de transition croûte/ chou -fleur a été schématisé (Fig. IV.29). Ce diagramme montre qu'on obtient pour une humidité élevée 71% des choux- fleurs pour les petites tailles de billes (5-50 μm et 50-62 μm). Toutefois, un dépouillement plus approfondi de ces résultats récemment obtenus s'avère nécessaire.



Figure IV.28- Fin de séchage pour la valeur 71% d'humidité et 35°C de température pour un empilement de bille de taille 5-50 μm

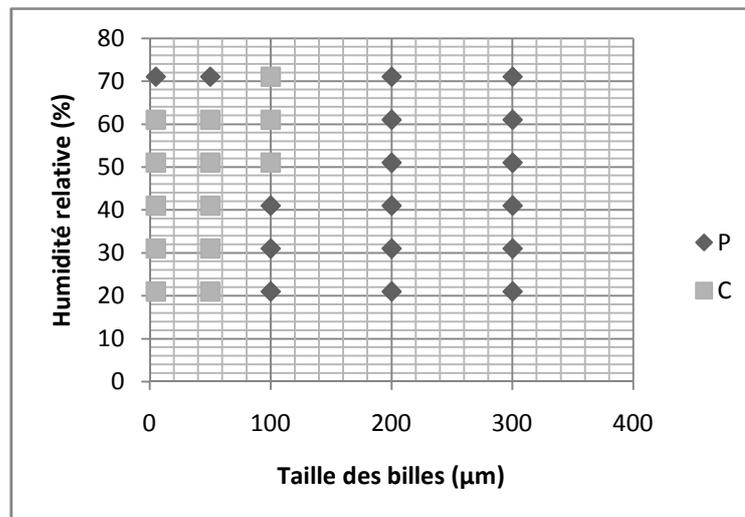


Figure IV.29- Diagramme de transition croûte / chou-fleur sous l'effet de l'humidité. La lettre P indique la formation chou-fleur (patchy) et la lettre c indique celle croûte (crusty)

IV.14. CONCLUSION

En conclusion de ce premier travail sur les des expériences de séchages dominées par la capillarité dans un empilement aléatoire de billes de verre dans un récipient cylindrique en plexiglas avec remplissage rasant la surface nous tirant les conclusions suivantes :

Dans des expériences de séchage typiques du laboratoire, le flux d'évaporation est rarement uniforme à la surface du milieu poreux. Ceci pourrait avoir un grand impact sur la distribution des ions et par conséquent sur le temps de la première cristallisation parce que la concentration des ions augmente dans les régions qui ont un grand flux d'évaporation. Dans le cas de nos expériences ceci induit un effet d'anneau de café remarquable caractérisé par la formation d'une efflorescence en anneau de fée à la surface du milieu poreux

Un second paramètre bien influant est la porosité. L'effet de porosité aux parois engendre une désaturation préférentielle à la région du milieu poreux proche de la paroi, qui par la suite induit une vitesse interstitielle locale du liquide plus élevée et donc une croissance locale de la fraction massique des ions due à l'accentuation de l'effet convectif. Le changement local de la porosité près des parois a un impact significatif sur le temps de la première cristallisation. Les courbes de la masse évaporée sont assez différentes selon le type de l'efflorescence. Quand l'efflorescence est en forme de croûte, la croûte du cristal qui se forme à la surface constitue une barrière à la diffusion qui peut limiter sévèrement l'évaporation. Contrairement, quand les cristaux en choux-fleurs se forment, l'évaporation n'est pas considérablement limitée par la présence du sel cristallisé à la surface. Toute l'eau initialement présente dans le milieu peut s'évaporer. Le taux d'évaporation peut être même plus grand qu'avec l'eau pure à cause de la surface d'évaporation rehaussée qui correspond à la surface externe des structures du sel. Ces deux situations, choux fleurs et croûte, peuvent être observées pour la même condition d'évaporation.

L'efflorescence en croûte est observée pour un milieu poreux suffisamment fin, alors que l'efflorescence chou-fleur est observée pour un milieu poreux avec des pores suffisamment larges. Pour les grandes tailles de billes, le temps de la première cristallisation est trouvé indépendant de la taille des billes en accord avec des travaux antérieurs. Mais en ce qui concerne le temps de cristallisation pour les petites tailles de billes on a besoin de plus d'éclaircissements.

La solution analytique estimant le temps de cristallisation dans des travaux antérieurs sur estime le temps de cristallisation pour nos manipulations. Ceci est attribué aux non linéarités qui sont négligés dans la solution analytique et à la distribution non uniforme du flux d'évaporation à la surface.

Dans le cas de nos expériences, une variation du flux d'évaporation à travers la variation de l'humidité relative ou la température aurait un impact sur la formation croûte ou chou fleur. L'efflorescence pourrait devenir en croûte avec les plus grandes dimensions de bille si le flux d'évaporation est suffisamment élevé (en utilisant un ventilateur par exemple ou en augmentant la température). Elle pourrait, en contre, partie devenir chou-fleur avec les plus petites billes si les flux d'évaporation sont suffisamment diminués (en augmentant par exemple l'humidité relative dans la chambre).

BIBLIOGRAPHIE

- Ben Hadj Abdallah, A. (2013). Etude de la cristallisation lors de l'évaporation en milieu poreux en présence de sel dissous : Efflorescence, subflorescence et leur impact sur le flux d'évaporation. MastèreFS Tunis.
- Coussot, P. (2000). Scaling approach of the convective drying of a porous medium. *The European physical journal B-condensed matter and complex systems*, 15(3), 557-566.
- Dodds, J. A., & Srivastava, P. (2006). Capillary pressure curves of sphere packings: correlation of experimental results and comparison with predictions from a network model of pore space. *Particle & Particle Systems Characterization*, 23(1), 29-39.
- Guglielmini, L., Gontcharov, A., Aldykiewicz Jr, A. J., & Stone, H. A. (2008). Drying of salt solutions in porous materials: intermediate-time dynamics and efflorescence. *Physics of Fluids (1994-present)*, 20(7), 077101.
- Hu, H., & Larson, R. G. (2002). Evaporation of a sessile droplet on a substrate. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(6), 1334-1344.
- Huinink, H. P., Pel, L., & Michels, M. V. A. (2002). How ions distribute in a drying porous medium: a simple model. *Physics of Fluids (1994-present)*, 14(4), 1389-1395.
- Le Bray, Y., & Prat, M. (1999). Three-dimensional pore network simulation of drying in capillary porous media. *International journal of heat and mass transfer*, 42(22), 4207-4224.
- Nachshon, U., Shahraeeni, E., Or, D., Dragila, M., & Weisbrod, N. (2011). Infrared thermography of evaporative fluxes and dynamics of salt deposition on heterogeneous porous surfaces. *Water Resources Research*, 47(12).
- Prat, M. (2002). Recent advances in pore-scale models for drying of porous media. *Chemical engineering journal*, 86(1), 153-164.
- Rad, M. N., Shokri, N., & Sahimi, M. (2013). Pore-scale dynamics of salt precipitation in drying porous media. *Physical Review E*, 88(3), 032404
- Robinson, R. A. (1945). The vapour pressures of solutions of potassium chloride and sodium chloride. In *Transactions of the Royal Society of New Zealand (Vol. 75, No. 2, pp. 203-217)*. J. Hughes, Printer.
- Sghaier, N., & Prat, M. (2009). Effect of efflorescence formation on drying kinetics of porous media. *Transport in Porous Media*, 80(3), 441-454.
- Vafai, K. (1984). Convective flow and heat transfer in variable-porosity media. *Journal of Fluid Mechanics*, 147, 233-259.
- Van Brakel, J. (1980). Mass transfer in convective drying. *Advances in drying*, 1, 217-267.
- Veran-Tissoires, S., Marcoux, M., & Prat, M. (2012a). Salt crystallisation at the surface of a heterogeneous porous medium. *EPL (Europhysics Letters)*, 98(3), 34005.
- Veran-Tissoires, S., Marcoux, M., & Prat, M. (2012b). Discrete salt crystallization at the surface of a porous medium. *Physical review letters*, 108(5), 054502.

Veran-Tissoires, S., Geoffroy, S., Marcoux, M., & Prat, M. (2012c). Evaporation and wicking in Porous Materials, in R.Masoodi, K.M, Pillai (Eds), Traditional and Modern Modeling Approaches, Taylor and Francis.

Veran-Tissoires, S., & Prat, M. (2014). Evaporation of a sodium chloride solution from a saturated porous medium with efflorescence formation. *Journal of FluidMechanics*, 749, 701-749.

CHAPITRE V

MECANISMES DE CROISSANCE DE LA SUBFLORESCENCE

Je rappelle que la subflorescence réfère aux structures de sel cristallisé qui se forment à l'intérieur du milieu poreux. Dans ce chapitre, nous reportons une expérience de séchage révélant un développement majeur de la subflorescence dans les régions sèches du milieu poreux et ce loin de la zone liquide.

En utilisant une combinaison de l'analyse d'image et de calcul numérique nous montrons que la croissance est directement corrélée à la distribution du flux d'évaporation le long de la limite de la structure croissante de sel. Ceci indique que le sel est transporté au domaine occupé par la structure de sel à travers le milieu poreux jusqu'à la périphérie de la structure saline, où le dépôt de sel a lieu. Ceci est confirmé quand une structure croissante de sel rencontre une subflorescence sèche formée au début du procédé de séchage. La structure de subflorescence sèche est alors re-imbibée et reprend sa croissance.

L'analyse suggère aussi que la solution saline dans la subflorescence croissante est en équilibre avec les pores du sel cristallisé. Ces résultats donnent des éclaircissements sur le mécanisme de croissance de subflorescence, un phénomène qui peut jouer un rôle fondamental dans plusieurs questions importantes comme celui de la séquestration du dioxyde de carbone ou celui de la dégradation des bâtiments et \ou des monuments.

V.1. INTRODUCTION

Il est maintenant largement admis que le processus de cristallisation peut générer assez de (contraintes) pression sur les pores des matériaux pour causer un dommage majeur (Shcherer, 2004). Comme discuté dès le début de ce manuscrit, les structures de sel formées en surface du milieu poreux sont qualifiées par efflorescences et celles formées à l'intérieur du milieu poreux sont qualifiées par subflorescences. La formation de

subflorescences est reconnue pour être le phénomène le plus dégradant puisqu'il correspond à la formation de sel à l'intérieur des pores internes. Pendant que l'analyse du couplage du phénomène d'efflorescence et de l'évaporation a été le sujet de plusieurs études pendant ces dernières années, exemple (Scherer, 2004 ; Coussy, 2006 ; Eloukabi et al., 2013 ; Radet al., 2013 ; Hidri et al., 2013 ; Gupta et al., 2014 ; Veran-Tissoires et Prat, 2014), la compréhension du développement de la subflorescence à l'intérieur du poreux reste beaucoup moins avancée.

Dans ce chapitre une meilleure compréhension de ce phénomène est proposée et ce à travers une expérience de séchage permettant l'observation directe de la croissance de la subflorescence.

V.2. ETUDE EXPERIMENTALE

Le micromodèle utilisé dans l'expérience donnant les résultats de ce chapitre est celui bidimensionnel avec extension (dont les étapes de conception sont présentées dans le chapitre II de ce manuscrit). Ce micromodèle transparent considéré dans la présente étude est une monocouche de billes monodisperses hydrophobes de 1mm de diamètre. La couche de bille est aléatoirement dispersée sur une plaque de verre rectangulaire plane vêtue d'un film hydrophobe collant (un film d'RTV). Après l'enlèvement des billes en excès, une seconde plaque de verre est posée au-dessus de la couche de billes. Les deux plaques de verre et les billes sont rendues hydrophobes grâce un protocole de silanisation un procédé qui renvoie des angles de contact de l'ordre de 107-110° indépendamment de la concentration initiale de la solution saline de NaCl (Sghaier et al., 2011). En suite trois surfaces latérales sont sellées avec un élastomère silicone l'RTV de façon que la vapeur ne peut s'échapper qu'à travers la surface supérieure du micromodèle laissée ouverte. Les motivations d'un tel micromodèle hydrophobe sont doubles:

- obtenir un front d'évaporation liquide-vapeur quasi-plat
- limiter l'effet secondaire des films liquides qui peuvent rendre l'étude beaucoup plus compliquée (Chauvet et al., 2009).

Toutefois, l'étude de la formation de subflorescence dans de tels micromodèles a été reportée dans la thèse de Sghaier (2006), puis à la fin de la publication Eloukabi et al, (2011) mais ces études restent à l'échelle d'observations préliminaires spécifiques aux configurations étudiés et elles n'ont pas données de lois générales pour les mécanismes de croissance des subflorescences. Cependant les principaux résultats concernant la croissance de subflorescence qui seront présentés dans ce chapitre sont généraux et pas spécifiques aux systèmes hydrophobes.

Le micromodèle est initialement saturé jusqu'au niveau $z = H$ (voir Fig. V.1) avec une solution de NaCl aqueuse de concentration initiale $C_0 \approx 25\%$. Les détails de description de ce micromodèle sont exposés dans le (chapitre II) de ce manuscrit. C'est le micromodèle qualifié de micromodèle bidimensionnel avec extension.

Comme illustré sur la figure V.1 une couche additionnelle (c'est l'extension) est rattachée à la face supérieure du micromodèle de base. Cette couche de 10 mm ne contient pas de

solution quand l'expérience est entamée. Cette couche introduit une résistance aux transferts supplémentaire (le transport d'eau causé par la diffusion de vapeur dans cette couche), ce qui limite le taux d'évaporation et inhibe la formation d'efflorescence (voir Veran-Tissoires et al., (2012a), Veran-Tissoires et Prat, 2014 et les références y sont pour comprendre les facteurs qui contrôlent la formation de l'efflorescence).

Le micromodèle de hauteur $H = 7 \text{ cm}$ et de largeur $L = 9,5 \text{ cm}$ est placé verticalement dans l'enceinte de plexiglas transparente (étuve conditionnée grâce à la couche de chlorure de lithium LiCl et le serpentín lié au cryostat voir chapitre II) qui est de température et d'humidité contrôlée. La température est maintenue à $22 \pm 1^\circ\text{C}$ et l'humidité relative (RH=12%). L'humidité relative et la température dans l'enceinte sont mesurées à proximité du couvercle supérieur de l'enceinte et sont enregistrées grâce à un capteur (Kimo VT 300) connecté à un PC et aucune variation importante n'est notée. L'évolution de et la masse du micromodèle au cours du séchage est suivie grâce à une balance de précision (0,01g), cette balance est connectée à un PC cependant la distribution de phase dans le micromodèle est aussi suivie grâce à une camera CCD posée de côté de l'enceinte. Les images sont prises toutes les 25 minutes.

V.3. PREMIERES ANALYSES DES STRUCTURES CRISTALINES FORMEES

V.3.1. Flux d'évaporation moyen

La durée totale de l'expérience est de 67 jours et la perte de masse totale pendant cette durée est de 2.5g. Ceci donne un faible flux moyen d'évaporation $\bar{j} = 4.4 \cdot 10^{-6} \text{ Kg/m}^2 / \text{s}$. Comme illustré dans la figure V.1, le procédé de séchage est caractérisé par un front quasi plat séparant la région complètement envahie par le gaz de celle encore saturée par la solution saline. C'est le pattern attendu pour un système hydrophobe, par exemple Chapuis et al. (2007). En plus dans ce cas, les effets gravitaires contribuent à la limitation des hétérogénéités au front (Prat et al., 1999).

V.3.2. subflorescence dormante

Malgré que le système est hydrophobe, l'angle de contact ($\sim 107^\circ - 110^\circ$) n'est pas suffisamment élevé pour inhiber la formation de films liquides piégés dans le contact entre les billes et la plaque de verre dans la région envahie par la phase gaz. Ces films sont probablement interconnectés (Sheel et al., 2008). L'existence de ponts liquides transitoires est prouvée par la formation de petits spots de subflorescences se produisant (naissant) loin du front d'évaporation dans la phase gaz quand les ponts liquides s'évaporent. Une observation intéressante, est la formation d'une large subflorescence, qu'on qualifie de « subflorescence dormante » (voir Fig. V.1). Cette subflorescence forme à la région supérieure du micromodèle. Elle se développe dans la zone de ponts liquides sans être en contact directe avec le front principal d'évaporation.

Ceci suggère que les ponts liquides peuvent occasionnellement former un système interconnecté transportant le sel dissous entre le front principal et la structure de subflorescence croissante.

Après un moment, la subflorescence dormante arrête de croître et sèche. Ceci peut être inféré par le changement de couleur de la structure grise quand elle est mouillée à beaucoup plus blanche quand elle est sèche (observer la figure V.1 et comparer les deux subflorescences). L'explication est qu', après une période, la chaîne des ponts liquides alimentant la subflorescence ne forme plus une connexion entre la zone liquide et la structure de subflorescence. En suite les films liquides sèchent et la subflorescence cesse de croître quand tout le sel initialement présent dans les films liquides précipite.

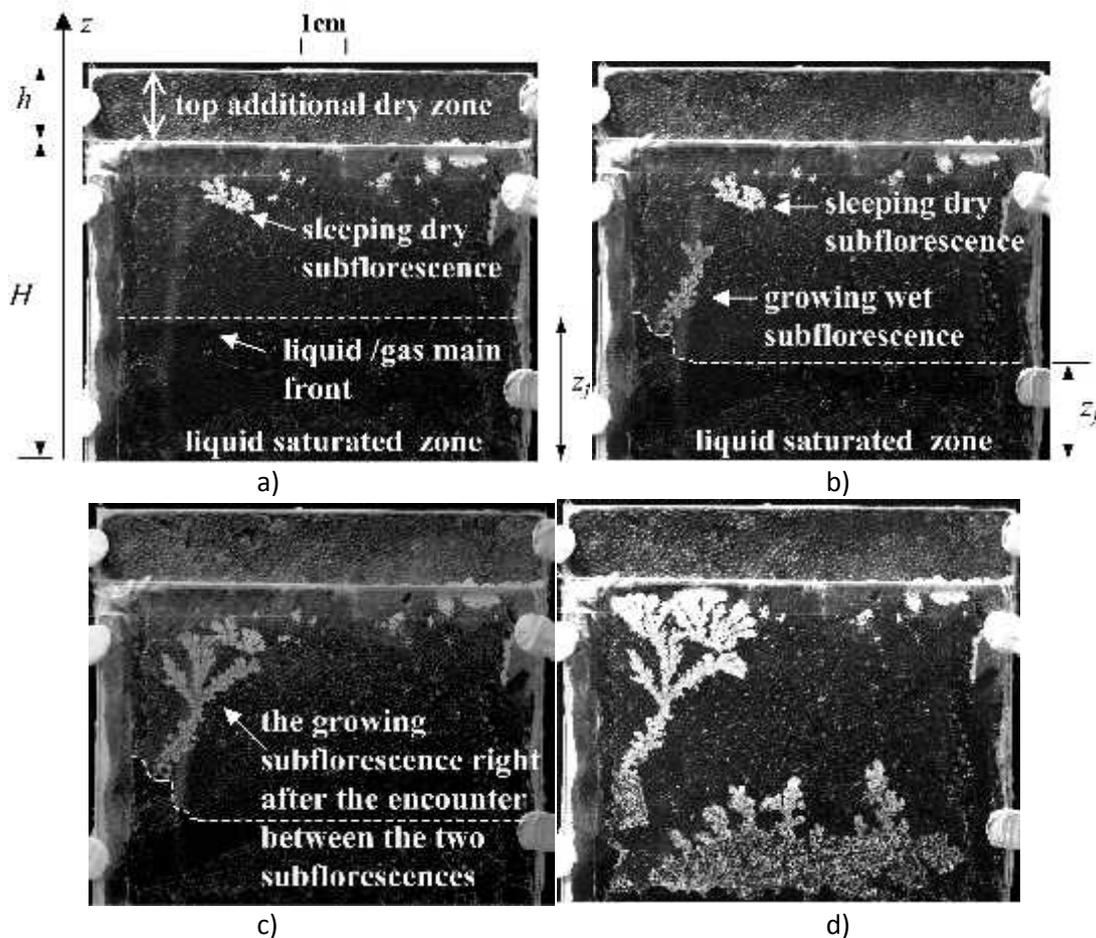


Figure V.1- Images du micromodèle poreux avec la subflorescence à différents stades du développement. La ligne blanche pointillée marque approximativement la séparation entre la zone saturée par le liquide et celle envahie par la phase gaz.

V.3.3. subfloreescence principale (subfloreescence mouillée)

Plus tard quand le front a balayé presque les 2/3 de la hauteur du micromodèle H, une petite protubérance formée tout au long du front comme résultat d'épinglages (pincements) locaux du front dus à des défauts du micromodèle.

Ceci crée une surconcentration locale de sel, ce qui donne naissance à une subfloreescence majeure qu'on qualifie de subfloreescence mouillée (Fig. V.1) et comme la subfloreescence principale dans le reste de ce chapitre.

Cette subfloreescence principale demeure attachée à la zone liquide saturée grâce à l'épinglage important tout au long du front au cours de la croissance de la subfloreescence.

Comme illustré sur la figure V.1, la première observation importante est que la subfloreescence principale se développe progressivement sur une longueur macroscopique comparable à la dimension H du micromodèle. Un second résultat aussi surprenant est que la croissance n'est pas dirigée vers la solution liquide mais dans la direction opposée, c.-à-d. vers la surface ouverte du micromodèle et dans la phase envahie par le gaz. Ceci est en contradiction avec les expériences dans les tubes capillaires (Shahidzadeh et al., 2012), qui ont montré que le Crystal croît dans la zone liquide saturée et pas dans la zone gaz du capillaire.

La couleur de la subfloreescence principale est grise au cours de la croissance, ce qui indique que la structure est mouillée. Ceci suggère que la région occupée par la subfloreescence est poreuse. Et par conséquent les ions peuvent être transportés à partir de la solution alimentant la subfloreescence à sa base ensuite à travers la subfloreescence et jusqu'à sa périphérie extérieure où le sel se précipite et forme une nouvelle couche déposée. Selon cette explication, l'évaporation à la limite de la subfloreescence est le phénomène induisant l'écoulement dans la subfloreescence et par conséquent le transport des ions.

V.3.4. La rencontre de la subfloreescence mouillée et celle dormante

Pour un champ de vitesse moyen (modèle continue), nous devons avoir $u_s = j/\rho_l$ tout au long de la limite de la subfloreescence. Où u_s est la composante normale de la vitesse moyenne dans le liquide à la limite de la subfloreescence, j est le flux local d'évaporation et ρ_l est la masse volumique de la solution. Cette relation exprime que le flux d'évaporation est équilibré par l'écoulement liquide (due à la capillarité) vers le point considéré à la limite de subfloreescence. Ce scénario est appuyé par ce qui se produit quand la subfloreescence mouillée rejoint la subfloreescence dormante.

Ce moment est qualifié pour nous comme la « rencontre » des deux subfloreescences. Quand ceci se produit, la subfloreescence dormante se réveille et rapidement (approximativement en deux heures) devient grise, ce qui indique l'invasion capillaire de la subfloreescence dormante par la solution transportée à travers la subfloreescence sèche et croît encore (voir Fig. V.1)

V.3.5. la subflorescence du fond à la limite de la zone saturée par le liquide

Avant de clore cette section nous n’oublions pas de noter qu’à proximité de la fin du procédé du séchage, nous remarquons la couleur blanche de la subflorescence principale, indiquant qu’elle est sèche et nous notons aussi le développement d’une nouvelle subflorescence majeure au fond du micromodèle voir figure V.1.

V.4. ETAPES DE CALCUL DU FLUX D’EVAPORATION TOUT AU LONG DE LA SUBFLORESCENCE ET DETERMINATION DE LA CORRELATION

Pour montrer que la croissance de cette subflorescence est en effet induite par l’évaporation, le flux d’évaporation tout au long de la subflorescence mouillée (aussi qualifiée pour nous par active) au cours de sa croissance est calculé comme suit :

V.4.1. Détermination du contour de la subflorescence active

Au début nous déterminons le contour de la subflorescence active durant sa croissance tous les 500min (8h et 20 min). Ceci nécessite un traitement par lot des séries d’images en utilisant les outils de traitements d’images de Matlab. Un tel contour est présenté sur la figure V.2.a.

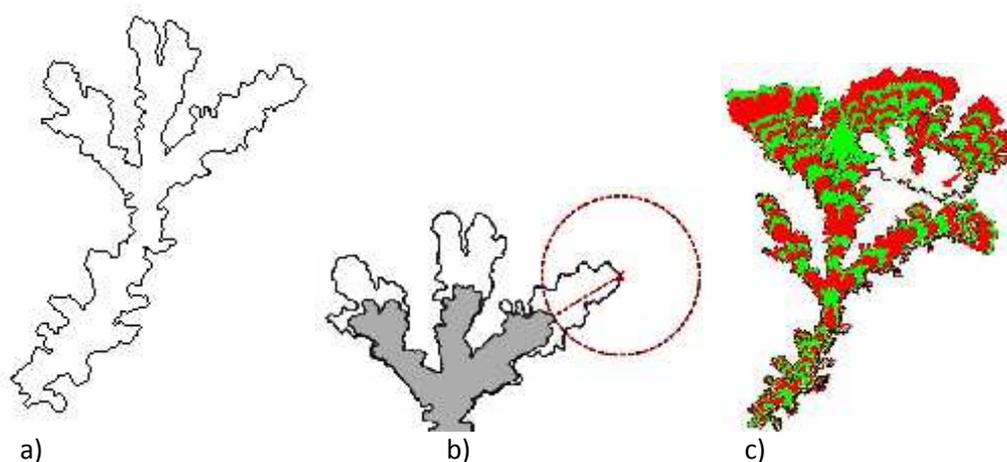


Figure V.2- a) Exemple de contour pour la subflorescence active extrait à partir de la série d’images après une suite d’étapes de traitements d’images. b) illustration de la méthode utilisée pour déterminer le taux de croissance local de la subflorescence. c) Visualisations des dépôts successifs des couches de sel. Chaque couche correspond à la croissance se produisant pendant 500min .Le contour de la subflorescence« dormante » sèche est visible dans la région supérieure.

V.4.2. Détermination du taux de croissance locale

Puis nous déterminons un indicateur du taux de croissance locale de la subfloreescence comme suit. Nous considérons deux contours successives #n et #n+1. N marqueurs sont distribués tout au long du contour #n+1 (un contour est formé par une ligne de pixels et il y a un marqueur pour chaque pixel). En suite les distances d_k , où k est l'indice du marqueur tout au long du contour #n+1 (donc k varie entre 1 et N), entre chaque marqueur du contour #n+1 et celui #n sont déterminées. d_k est le rayon du plus petit cercle centré au marqueur #k et interceptant le contour #n. La méthode est illustrée sur la figure V.2.b. Puis le taux de croissance local de la subfloreescence est déterminé à partir de $r_k = d_k / \delta t$, avec δt est le temps écoulé entre les deux contours. (rappelons que $\delta t = 500 \text{min}$).

V.4.1. Détermination du flux d'évaporation

La dernière étape considérée pour déterminer le flux d'évaporation tout au long du contour est illustrée dans la figure V.3. Comme la croissance de la subfloreescence est lente, le problème de diffusion gouvernant la concentration de la vapeur d'eau c dans la phase vapeur dans le micromodèle peut être considérée comme quasi-stationnaire.

Donc le problème à résoudre s'écrit comme suit : $(D\nabla c) = 0$ dans Ω_g

où Ω_g est le domaine occupé par le gaz dans le système formé par le micromodèle et la couche extension supérieure rattachée. A la limite supérieure du domaine (c.à.d. pour $z=H+h$) nous imposons $c=0$, avec une condition de flux nul sur les parois latérales et $c=1$ dans le contour de subfloreescence et sur le front principal liquide-gaz. Pour ce type de calcul, la valeur exacte de D n'est pas importante. Nous prenons $D=1$ dans la région occupée par le gaz et $D=0,01$ aux subfloreescences sèches dans le domaine Ω_g puisque les pores sont partiellement bouchés par les cristaux de sels dans ces régions et donc on suppose qu'il n'y a quasiment pas de diffusion.

Ce problème est résolu en utilisant le logiciel de simulations commercial COMSOL multiphysics. La solution numérique permet au flux local tout au long du contour de la subfloreescence d'être évalué comme : $j = D \cdot \nabla c \cdot \mathbf{n}$ où \mathbf{n} est le vecteur unitaire normal au contour. Ce flux est calculé où il y a des marqueurs sur le contour #n+1, ce qui donne j_k .

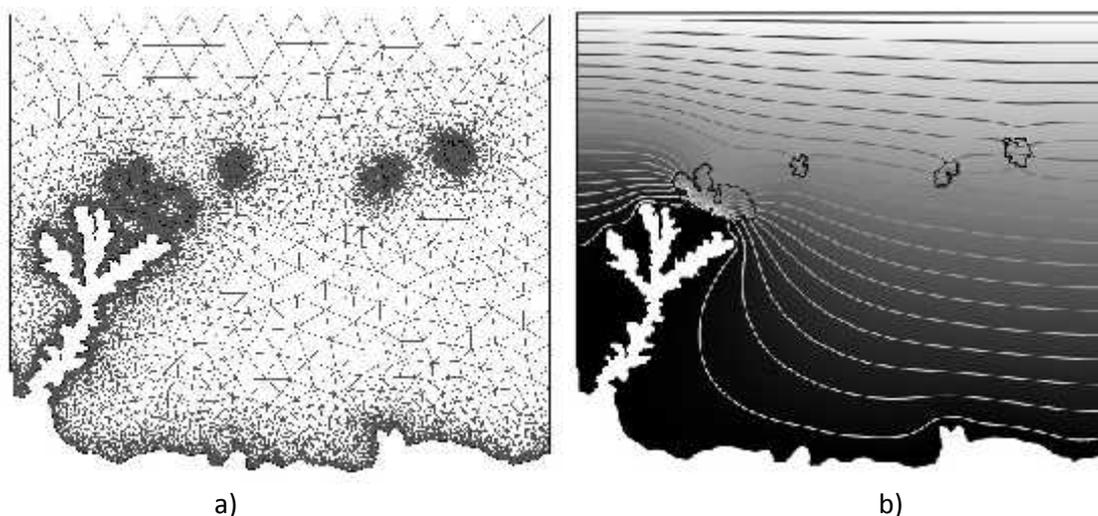


Figure V.3- Calcul bidimensionnel d'éléments finis pour calculer le flux d'évaporation tout au long du contour d'évaporation. a) maillage d'éléments finis b) les lignes d'iso concentrations de la vapeur d'eau calculée

V.4.1. Détermination de la corrélation entre le taux de croissance locale et le flux d'évaporation locale :

La corrélation entre le taux de croissance locale de la subflorescence r_k et le flux d'évaporation locale j_k est évalué à partir de l'évaluation du coefficient de corrélation local.

$$\chi(t) = \frac{\sum_1^N (\bar{r}_k(t) - \bar{d}_k(t)) (j_k(t) - \bar{j}_k(t))}{\sqrt{\sum_1^N (\bar{r}_k(t) - \bar{d}_k(t))^2} \sqrt{\sum_1^N (j_k(t) - \bar{j}_k(t))^2}} \quad (V.1)$$

Où t est le temps et la barre supérieure, $-$, indique la moyenne arithmétique.

Comme il peut être montré à partir de la figure V.4, le coefficient de corrélation est très important. C.à.d. très, proche de 1, comme attendu, et c'est ce qui démontre que la croissance locale est directement induite par le processus d'évaporation.

Comme il peut être observé de la figure V.4 Le coefficient de corrélation χ entre le taux de croissance local de la subflorescence et le flux local d'évaporation à la limite de la subflorescence. La baisse du coefficient de corrélation sur le r.h.s de la courbe correspond à la rencontre entre les deux subflorescences (Ceci est notablement parce qu'on a inadéquatement imposé $c=1$ même quand la subflorescence n'est pas encore re-imbibée).

Les encarts montrent deux exemples de distributions du taux de croissance réévalué (la figure à gauche dans chaque paire de figures) et le flux d'évaporation (la figure de droite) tout au long du contour, ce qui illustre une excellente corrélation entre les taux de croissances locales et les flux locaux.

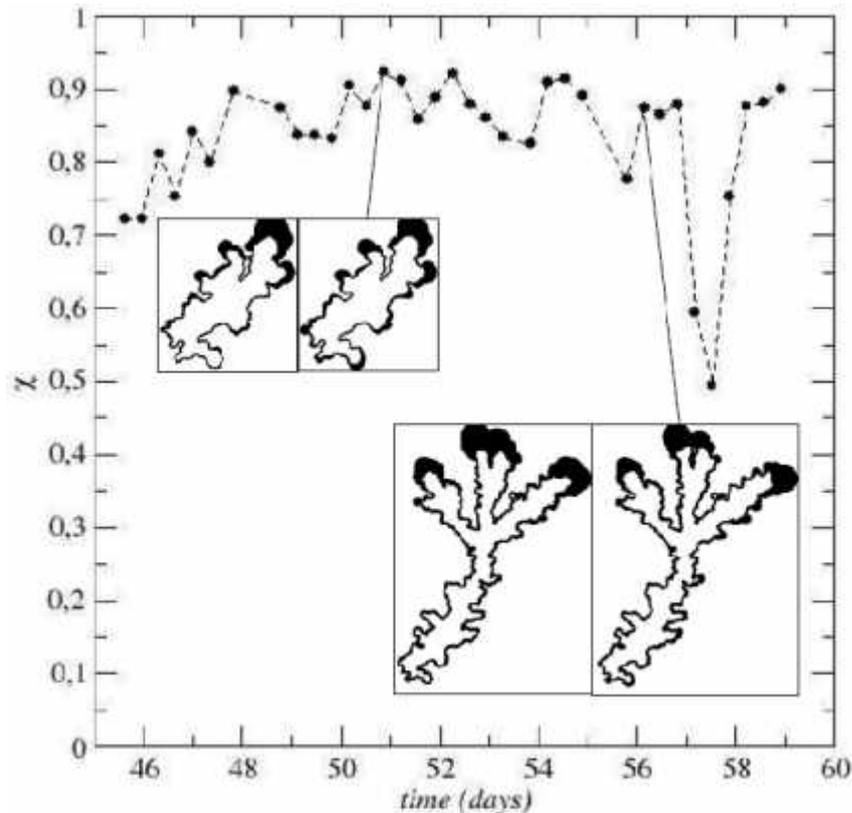


Figure V.4-Coefficient de corrélation χ entre le taux de croissance local de la subflorescence et le flux local d'évaporation à la périphérie de la subflorescence. La baisse du coefficient de corrélation dans le r.h.s. de la courbe correspond à la rencontre entre les deux subflorescences. (Ceci est probablement parce que nous avons tort d'imposer $c=1$ tout le long du contour de la structure de subflorescence sèche même quand cette dernière n'est pas encore remouillée). Les encarts montrent des exemples de la distribution reconstruite du taux de croissance (la figure à gauche dans chaque paire de figures) et les flux d'évaporation (figure à droite) tout au long du contour, illustrent l'excellente corrélation entre la croissance locale et les flux locaux.

V.5. DISCUSSIONS

Bien que l'image du développement puisse être élucidée à partir des résultats reportés dans ce qui a précédé, deux points nécessitent plus d'explications :

- 1) Pourquoi la croissance de la subflorescence n'est pas stable, c.à.d. elle n'induit pas une interface lisse mais une structure ramifiée.

Et

- 2) Comment le transport des ions est possible dans la subflorescence sans blocage des pores dû à la déposition du sel ou une dissolution notable de la subflorescence loin de la région de croissance.

V.5.1. La croissance de la subflorescence en structure ramifiée

Le point 1 peut être expliqué comme suit : à cause des hétérogénéités aléatoires, des protrusions locales se forment à l'interface d'évaporation, ce qui induit des flux d'évaporation plus importants à cause des flux de vapeur locaux importants (dus au Laplacien). La précipitation du sel accompagnant crée un milieu poreux fin mouillé, ce qui induit un écoulement d'eau piloté par la capillarité et la création d'une boucle de rétroaction qui mène à l'instabilité et par conséquent à la croissance de la subflorescence.

Ceci est la même explication que dans Du et al. (1996), ou plus de détails peuvent être trouvés, pour expliquer la forme irrégulière des arborescences cristallines se formant à partir d'une solution saline placée dans une boîte de Pétri. Le point 2 peut être plus compliqué et nécessite plus de développement.

V.5.2. transport des ions dans la subflorescence sans blocage des pores

Comme la subflorescence est une structure poreuse, nous pouvons commencer par l'équation de Darcy gouvernant le transport des ions dans la subflorescence, c.à.d. (Derluyn et al., 2014).

$$\frac{\partial \rho_l \varepsilon S C}{\partial t} + \nabla(\rho_l \varepsilon U_s S C) = \nabla \cdot (\rho_l S \varepsilon D_s^* \nabla C) + f \quad (V.2)$$

ρ_l étant la masse volumique de la solution, ε est la porosité du milieu poreux, S est la saturation du liquide dans la région occupée par la subflorescence, D_s^* est le coefficient de diffusion effective pour le sel dessous, C est la fraction massique du sel, U_s est la vitesse moyenne interstitielle et f est le taux de précipitation-dissolution par unité de volume pour le milieu poreux, ce qui est exprimé par :

$$f = -\varepsilon \rho_{cr} \frac{\partial S_{cr}}{\partial t} \quad (V.3)$$

ρ_{cr} est la masse volumique du cristal de sel et S_{cr} est la saturation du cristal (c'est la fraction de volume de l'espace des pores occupée par le cristal dans la subflorescence).

En se référant à Derluyn et al. (2014), f est exprimé comme :

$$\varepsilon \rho_{cr} \frac{\partial S_{cr}}{\partial t} = K_{cr} (\sigma - 1) g \quad (V.4)$$

Où σ est définie par

$$\sigma = \frac{m_o}{m_{o_{sat}}} \quad (V.5)$$

Dans cette équation m_o est la molalité et $m_{o_{sat}}$ est la molalité à la saturation ($m_{o_{sat}} = 6.1$ molaire pour NaCl).

Exprimée en terme de la fraction massique C , σ s'écrit :

$$\sigma = \frac{m_o}{m_{o_{sat}}} = \frac{C(1-C_{sat})}{(1-C)C_{sat}} \quad (V.6)$$

Où la solubilité $C_{sat} = 26.4\%$ pour NaCl. En se référant aux données reportées dans Derluyn et al. (2014), $g = 1$, $K_{cr} \approx 0.41 \text{ Kg/m}^3/\text{S}$ (Précipitation) ou $0.0128 \text{ Kg/m}^3/\text{S}$ (dissolution) dans le cas d'halite. Alors que la sursaturation σ est au plus de l'ordre de 1.6 en se référant à Desarnaud et al. (2014).

L'interprétation physique est claire. L'évaporation à la périphérie de la subflorescence induit l'écoulement de la solution dans la subflorescence. Cet écoulement transporte les ions à travers la surface évaporatoire où le sel précipite. Comme dans n'importe quel écoulement réactif, un paramètre important est le nombre de Damkohler. Ce nombre compare l'ordre du temps de réaction et l'ordre du temps de transport (convectif).

Ici le nombre de Damkohler peut être exprimé par :

$$Da = \frac{K_{cr}[\tau - 1]L}{\bar{j}C_{sat}} \quad (\text{V.7})$$

Où \bar{j} est le flux d'évaporation moyen à la périphérie de la subflorescence et L est une longueur caractéristique qui peut être prise comme la longueur moyenne de la subflorescence. En substituant des valeurs numériques représentatives de notre expérience dans l'Equation (V.7) on obtient un $Da \gg 1$. Le résultat est donc que la réaction est rapide par rapport au transport. Sous ses circonstances, il peut être assumé que la fraction massique des ions dans la subflorescence est essentiellement égale à la fraction massique de solubilité C_{sat} . Si la solution n'est pas en équilibre avec les parois du sel cristallisé, la précipitation va induire au blocage de pores dans la subflorescence et la dissolution à la contraction de la subflorescence.

Le fait que le phénomène de précipitation /dissolution est négligé dans la subflorescence est consistant avec les observations puisque la forme de la subflorescence loin de la région active d'évaporation ne change pas visiblement durant la croissance de la subflorescence.

Contrairement aux cas classiques de transport des ions dans les milieux poreux, exemple (Hidri et al., 2013 ; Puyate et al., 1998), où le paramètre clé contrôlant la distribution des ions est le nombre de Peclet, qui caractérise la compétition entre le transport convectif et celui diffusif, le transport des ions dans la subflorescence est contrôlé uniquement par le transport convectif ($C \approx C_{sat}$) dans les pores à l'intérieur de la subflorescence, ce qui induit $C \approx 0$ et ainsi un transport diffusif négligeable).

V.5.3. Réalimentation de la subflorescence

En bas de la subflorescence principale, le taux d'alimentation des ions est exprimé par :

$$Q_m = J_s C_{sat} \quad (\text{V.8})$$

Où J_s est le taux d'évaporation de la subflorescence

Soit V le volume du domaine poreux occupé par la solution qui alimente la subflorescence à sa base.

Un simple bilan de masse donne :

$$\dots_{\ell} V \frac{dV}{dt} = -J_s - J_f \quad (\text{V.9})$$

Où J_f est le taux d'évaporation à partir de la fraction de la frontière qui n'est pas en contact avec la subflorescence.

Comme les ions quittent cette région, qui se contracte, uniquement à travers la subflorescence, le bilan de masse de cette région peut être exprimé comme :

$$\dots_{\ell} V \frac{d\bar{C}V}{dt} = -C_{sat} J_s \quad (\text{V.10})$$

avec \bar{C} dénote la fraction massique moyenne dans cette région.

À partir du suivi visuel de la croissance de la subflorescence principale, nous pouvons faire l'approximation grossière que la croissance de la subflorescence est rapide comparée à la variation du volume V , et donc $V \approx cst$ pendant la croissance de la subflorescence. Alors l'équation (V.10) s'écrit :

$$\dots_{\ell} V \frac{d\bar{C}}{dt} \approx -C_{sat} J_s \quad (\text{V.11})$$

Ce qui indique que la fraction massique moyenne des ions dans le volume décroît durant la croissance de la subflorescence.

Ainsi la croissance de la subflorescence tend au dessalement de la solution l'alimentant à sa base. Ceci est cohérent avec les observations qui montrent la croissance de nouvelles structures de subflorescences (visibles dans la région inférieure du micromodèle dans la figure V.1d, à partir du volume qui se contracte. Ces nouvelles structures commencent à apparaître seulement quelques temps après que la région de volume V qui se contracte se détache de la subflorescence principale.

Ceci indique aussi que la subflorescence principale arrête de croître pas à cause du phénomène de précipitation qui bloque les pores mais parce qu'elle n'est plus alimentée par la solution à sa base quand la subflorescence cesse d'être en contact hydraulique avec la solution comme résultat du recul du front d'invasion du à l'évaporation.

Le même raisonnement peut être développé pour expliquer comment la subflorescence dénommée par la subflorescence « dormante » (Quand la subflorescence cesse d'être hydrauliquement connectée à la solution), elle forme une structure poreuse liquide saturée en équilibre avec la solution qu'elle contient ($C \approx C_{sat}$ tout au long de l'espace des pores)

Puis cette subflorescence sèche, encore une fois, les ions sont transportés à la surface active d'évaporation de la subflorescence ou le sel précipite pour former une nouvelle couche de sel.

Ce scénario est complètement en accord avec les observations qui montrent une croissance préférentielle de cette subflorescence à sa partie supérieure où les flux d'évaporation sont évidemment plus important et pas de blocage de pores puisque la subflorescence reprend sa croissance quand elle est remouillée plus tard comme résultat de la croissance de la subflorescence principale.

V.5.4. Augmentation du taux d'évaporation avec la croissance de la subflorescence:

De l'analyse ci-dessus, il est attendu que le développement de la subflorescence doit avoir un effet sur la vitesse d'évaporation globale. Le taux d'évaporation est grossièrement inversement proportionnel à la distance entre le ménisque à l'intérieur du milieu poreux et l'entrée du milieu poreux. Le résultat de la croissance de la subflorescence est d'apporter le ménisque plus proche à l'entrée du micromodèle et donc de réduire la distance moyenne entre le ménisque présent dans le système et l'entrée. La conclusion est que le taux d'évaporation doit augmenter avec le développement de subflorescence. Ceci peut être clairement observé à partir de la figure V.5, qui montre l'évolution de la masse d'eau évaporée en fonction du temps durant la croissance de la subflorescence principale.

Le taux d'évaporation croît remarquablement durant la croissance de la subflorescence principale et sa rencontre ultérieure avec la subflorescence dormante, ce qui cause le remouillage de cette dernière et la croissance d'une subflorescence subséquente significative dans la zone d'entrée du micromodèle. Puis le taux d'évaporation décroît constamment et significativement autant que le système formé par l'union de la subflorescence principale et l'ancienne subflorescence dormante dessèche (ce qui correspond au palier à droite dans la figure V.5). La subflorescence sèche forme une région de faible porosité et donc de plus faible conductance pour le transport diffusif de la vapeur à travers la région sèche du milieu poreux model. Cette résistance additionnelle combinée au fait que le front liquide-gaz a reculé dans le système durant la croissance de la subflorescence explique la réduction du taux d'évaporation après le séchage de la subflorescence principale.

La croissance finale du taux d'évaporation qui peut être discernée à l'extrême droite de la courbe d'évolution de masse en fonction du temps de la figure V.5 est attribuée à la croissance de la subflorescence du fond clairement visible à la région inférieure du micromodèle dans la figure V.1d.

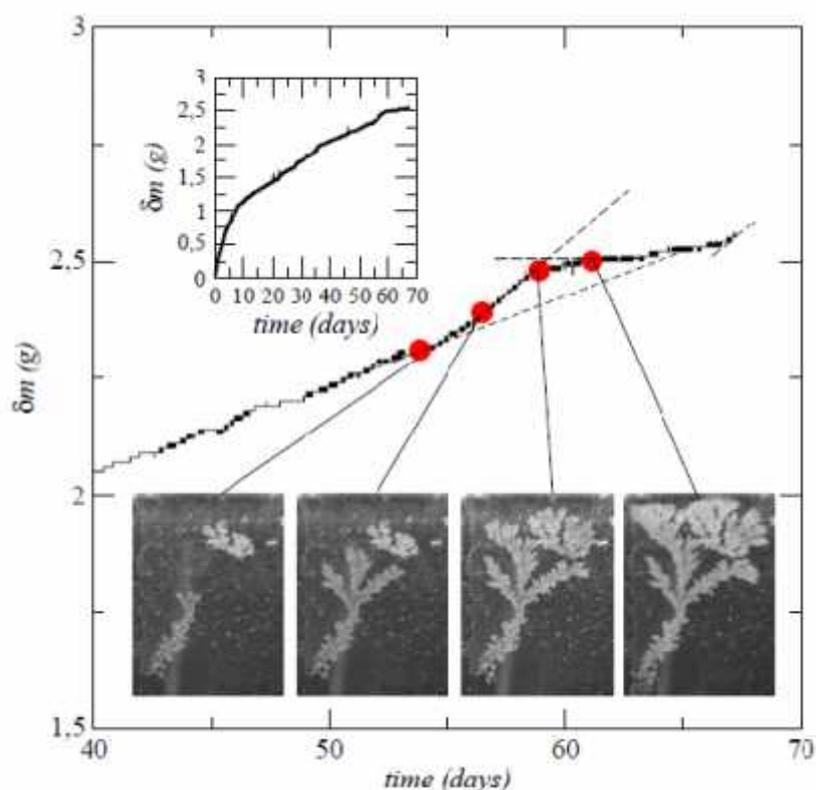


Figure V.5- L'encart illustre la masse d'eau évaporée au cours du temps. La figure principale montre la masse évaporée d'eau durant la période de croissance de la subflorescence principale. Les lignes pointillées sont des guides visuelles pour matérialiser le changement du taux d'évaporation (la pente des lignes) quand la subflorescence principale se développe et se sèche (après l'union avec la subflorescence dormante).

V.6. CONCLUSION

Cette étude montre que le développement de la subflorescence induit par l'évaporation peut se produire sur des distances microscopiques dans le milieu poreux. L'analyse indique que la majorité de la structure saline est en équilibre avec la solution qui la traverse, ce qui explique que la structure peut continuer à croître sans un blocage de pore signifiant par précipitation ou dissolution de la structure loin de la surface évaporatoire. Ici la cinétique de précipitation ne joue aucun rôle dans la cinétique de croissance de la subflorescence, qui est contrôlée par le transport des ions à la surface évaporatoire de la subflorescence et donc la distribution du flux d'évaporation et son évolution à la périphérie de la subflorescence. Ceci est parce que l'ordre du temps de précipitation est beaucoup plus faible que l'ordre du temps de transport des ions.

Cette étude suggère aussi qu'un développement majeur de la subflorescence dans un milieu poreux peut être détecté à partir de la variation du taux d'évaporation qui tend à croître comme résultat de développement de la subflorescence. Ceci est en contradiction avec la cinétique de séchage classique sous des conditions externes de séchage stationnaires qui ne montre jamais une augmentation dans le taux d'évaporation.

Cette étude est d'un plus grand intérêt en relation avec le domaine largement étudié de la croissance de Laplace (Meakin, 1998). Ici la croissance résulte d'un couplage intéressant entre l'évaporation (déterminée à partir de la solution de l'équation de Laplace), la capillarité (qui induit l'écoulement de liquide dans la subfloreescence et donc le transport des ions), le transport des ions et la cristallisation.

L'interaction entre ces phénomènes est susceptible de conduire à divers motifs et ceci nécessite clairement des études plus profondes. Ceci est appuyé par notre récente étude sur l'efflorescence (Eloukabi et al., 2013 ; Veran-Tissoires et Prat, 2014). À partir des résultats exposés dans ces deux dernières références, nous présumons que le développement majeur de subfloreescence tel que celles présentées dans la présente étude peuvent être attendues pour des taux d'évaporation suffisamment lents et des systèmes avec des pores relativement larges. Quand ces conditions ne sont pas remplies, le développement de subfloreescence doit être inhibé par la limitation de la capacité du transport de la solution à travers ces limites due aux effets de viscosité et / ou probablement à la précipitation du sel (quand le taux d'évaporation est suffisamment important pour l'échelle du temps de transport des ions. Cette échelle de temps de transport des ions n'est pas considérée importante comparée avec l'échelle du temps de précipitation. On peut aussi émettre l'hypothèse que la probabilité de bloquer les pores peut croître avec la diminution de la taille des pores), induisant éventuellement différents patterns de subfloreescence. Ceci est appuyé par les résultats présentés dans Goncalves et al. (2007) et Espinosa-Marzal et al. (2013) montrant des taux de séchages décroissants pour de vrais matériaux chargés de sels.

L'étape suivante est d'investir l'influence du taux d'évaporation et la dimension des pores sur la croissance des subfloreescence.

BIBLIOGRAPHIE

- Chapuis, O., Prat, M., Quintard, M., Chane-Kane, E., Guillot, O., & Mayer, N. (2008). Two-phase flow and evaporation in model fibrous media: application to the gas diffusion layer of PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 178(1), 258-268.
- Chauvet, F., Cazin, S., Duru, P., & Prat, M. (2010). Use of infrared thermography for the study of evaporation in a square capillary tube. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 53(9), 1808-1818.
- Coussy, O. (2006). Deformation and stress from in-pore drying-induced crystallization of salt. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 54(8), 1517-1547.
- Chraïbi, H., Prat, M., & Chapuis, O. (2009). Influence of contact angle on slow evaporation in two-dimensional porous media. *Physical Review E*, 79(2), 026313.
- Derluyn, H., Moonen, P., & Carmeliet, J. (2014). Deformation and damage due to drying-induced salt crystallization in porous limestone. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 63, 242-255.
- Desarnaud, J., Derluyn, H., Carmeliet, J., Bonn, D., & Shahidzadeh, N. (2014). Metastability limit for the nucleation of NaCl crystals in confinement. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(5), 890-895.
- Du, R., & Stone, H. A. (1996). Evaporatively controlled growth of salt trees. *Physical Review E*, 53(2), 1994.
- Huinink, H. P., Pel, L., & Michels, M. V. A. (2002). How ions distribute in a drying porous medium: a simple model. *Physics of Fluids (1994-present)*, 14(4), 1389-1395.
- Eloukabi, H., Sghaier, N., Nasrallah, S. B., & Prat, M. (2013). Experimental study of the effect of sodium chloride on drying of porous media: The crusty-patchy efflorescence transition. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 56(1), 80-93.
- Espinosa-Marzal, R. M., & Scherer, G. W. (2013). Impact of in-pore salt crystallization on transport properties. *Environmental earth sciences*, 69(8), 2657-2669.
- Gonçalves, T. D., Pel, L., & Rodrigues, J. D. (2007). Drying of salt-contaminated masonry: MRI laboratory monitoring. *Environmental geology*, 52(2), 293-302.
- Guglielmini, L., Gontcharov, A., Aldykiewicz Jr, A. J., & Stone, H. A. (2008). Drying of salt solutions in porous materials: intermediate-time dynamics and efflorescence. *Physics of Fluids (1994-present)*, 20(7), 077101.
- Gupta, S., Huinink, H. P., Prat, M., Pel, L., & Kopinga, K. (2014). Paradoxical drying of a fired-clay brick due to salt crystallization. *Chemical Engineering Science*, 109, 204-211.
- Hidri, F., Sghaier, N., Eloukabi, H., Prat, M., & Nasrallah, S. B. (2013). Porous medium coffee ring effect and other factors affecting the first crystallisation time of sodium chloride at the surface of a drying porous medium. *Physics of Fluids (1994-present)*, 25(12), 127101.
- Meakin, P. (1998). *Fractals, scaling and growth far from equilibrium (Vol. 5)*. Cambridge university press.
- Prat, M., & Bouleux, F. (1999). Drying of capillary porous media with a stabilized front in two dimensions. *Physical Review E*, 60(5), 5647.

- Puyate, Y. T., Lawrence, C. J., Buenfeld, N. R., & McLoughlin, I. M. (1998). Chloride transport models for wick action in concrete at large Peclet number. *Physics of Fluids (1994-present)*, 10(3), 566-575.
- Rad, M. N., Shokri, N., & Sahimi, M. (2013). Pore-scale dynamics of salt precipitation in drying porous media. *Physical Review E*, 88(3), 032404.
- Scheel, M., Seemann, R., Brinkmann, M., Di Michiel, M., Sheppard, A., & Herminghaus, S. (2008). Liquid distribution and cohesion in wet granular assemblies beyond the capillary bridge regime. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(49), 494236.
- Scherer, G. W. (2004). Stress from crystallization of salt. *Cement and concrete research*, 34(9), 1613-1624.
- Sghaier, N. (2006) Evaporation en milieu poreux en présence de sel dissous. Influence des films liquides et des conditions de mouillabilité. Ph-DThesis, ENIM-INPT
- Sghaier, N., Prat, M., & Ben Nasrallah, S. (2006). On the influence of sodium chloride concentration on equilibrium contact angle. *Chemical Engineering Journal*, 122(1), 47-53.
- Shahidzadeh, N., & Desarnaud, J. (2012). Damage in porous media: role of the kinetics of salt (re) crystallization. *The European Physical Journal Applied Physics*, 60(02), 24205.
- Shokri, N. (2014). Pore-scale dynamics of salt transport and distribution in drying porous media. *Physics of Fluids (1994-present)*, 26(1), 012106.
- Veran-Tissoires, S., Marcoux, M., & Prat, M. (2012). Salt crystallisation at the surface of a heterogeneous porous medium. *EPL (Europhysics Letters)*, 98(3), 34005.
- Veran-Tissoires, S., & Prat, M. (2014). Evaporation of a sodium chloride solution from a saturated porous medium with efflorescence formation. *Journal of Fluid Mechanics*, 749, 701-749.

PERSPECTIVES

L'objectif principal des travaux effectués et présentés dans ce mémoire était la contribution à la compréhension aux phénomènes d'évaporation, le transport des ions ainsi que la cristallisation.

L'étude est effectuée en combinant les approches théoriques, numériques et expérimentales et ce pour étudier des problèmes de séchage dans des milieux modèles dans le cas de NaCl.

L'ensemble de ces travaux ont permis d'obtenir de nombreux résultats originaux qui ont conduit à la parution de plusieurs articles dans des revues de premier plan. Ceci concerne notamment la mise en évidence par voie expérimentale d'une transition entre efflorescence de type croûte et efflorescence de type « chou-fleur » suivant la taille des pores du substrat et le niveau de l'évaporation potentielle.

Un second résultat concerne la nature poreuse des efflorescences choux-fleurs et leur croissance par le dépôt d'une nouvelle couche de sel à leur périphérie. Cette croissance induite par l'évaporation et l'augmentation de leur surface d'échange menant à l'augmentation du flux d'évaporation.

Un autre résultat majeur concerne le développement de subflorescences en milieu poreux grossier. Les mécanismes de croissance ont été déterminés et la corrélation entre croissance locale de la subflorescence et flux local d'évaporation a été démontrée. L'ensemble de ces résultats a apporté un éclairage nouveau et original sur la problématique étudiée.

Toutefois ce problème reste encore ouvert et riche, beaucoup reste à faire. Toutes les analyses théoriques numériques et expérimentales déjà développées avaient un but de pouvoir modéliser à l'échelle porale le problème de séchage dans un milieu poreux tout en intégrant transport des ions et cristallisation. Cette perspective est déjà en cours de réalisation et elle est dans une étape bien avancée et ce dans le cadre de la thèse de Mlle Touati démarrée en cotutelle entre l'ENIM et l'IMFT et ce depuis novembre 2014. Cette étude a pour but la réalisation d'un modèle réseau de pores de l'évaporation pour l'eau pure. Il s'agit de reprendre un algorithme de séchage développé à l'IMFT afin de calculer à tout instant le champ de vitesse dans la phase liquide tout en tenant compte de la présence d'une espèce conservative à faible concentration au sein de la phase liquide. Il s'agit de calculer à tout instant le champ de concentration de l'espèce dissoute au cours du séchage (voir Fig. P.1). L'implémentation de l'algorithme de calcul à faible Peclet, pour laquelle on peut négliger les gradients de concentration en espèce dissoute dans la phase liquide, est déjà réalisée. Le travail en cours consiste étudier le cas des valeurs de Peclet élevées. Ceci passe par une solution numérique de l'équation de transport du sel. Ce travail est en cours de développement. Enfin dans cette étape, on s'intéressera au cas où

du NaCl est présent dans la solution. Avant la cristallisation, le problème est analogue à celui traité dans l'étape précédente. La difficulté additionnelle apparaît quand le sel précipite, l'objectif essentiel étant de modéliser le séchage en présence de précipitation – dissolution du sel. Cette partie se fera d'abord pour une matrice solide indéformable (cas des faibles flux d'évaporation où les sursaturations restent modérées) puis avec prise en compte des effets poromécaniques. Ceux-ci seront pris en compte via un réseau dual correspondant à la phase solide. La version de base de ce réseau dual sera constituée par un système de « ressorts » interconnectés. L'intérêt de cette approche est de pouvoir tester facilement différentes lois de comportement locales (seuil de rupture).

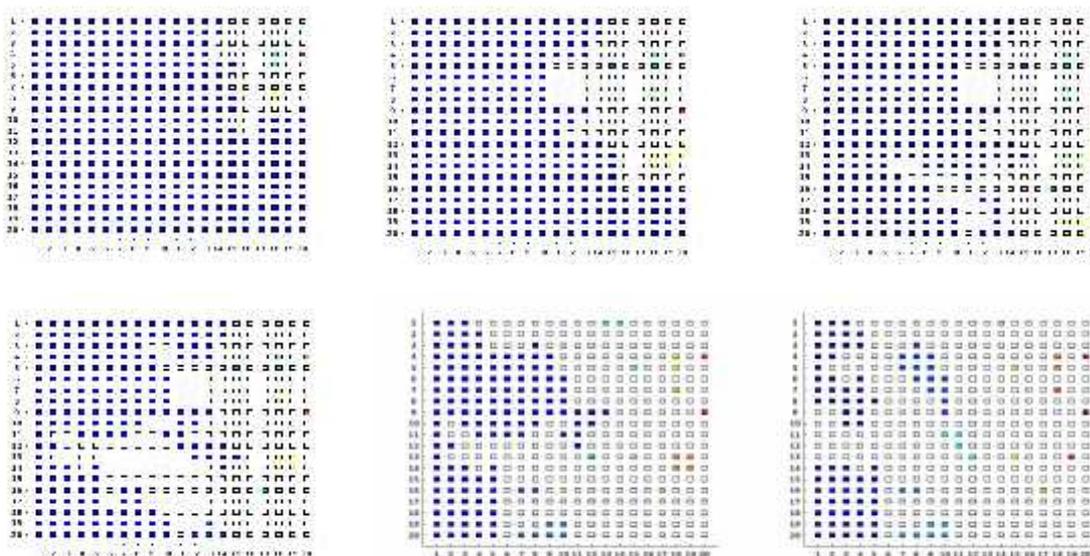


Figure P.1 -La distribution de phase est représentée pour différentes itérations au cours du processus du séchage. D'un réseau de pore20*20 On distingue les sites colorés représentant les différents amas dans le réseau, et les sites blanc représentant la phase gazeuse.

Une autre thèse, celle de M. Ben Hadj Abdallah qui a démarré en 2014 sous mon co-encadrement et en collaboration avec l'IMFT, a pour objectif de réaliser un ensemble d'expériences en milieux poreux modèles (micromodèles, empilements de billes de verre). Ceci permettra notamment de disposer d'éléments pour la validation du code de calculs et aussi d'investiguer la physique du séchage en présence de sel directement à partir de l'expérience.

Une première étape est déjà entamée et c'est de pouvoir caractériser les croûtes obtenues au cours du séchage sachant que maintenant à l'IMFT ils disposent d'un zSnapper 3D scanners ce matériel a permis à A. Ben Hadj Abdallah de commencer à étudier les structures croûtes au cours de leurs formation pendant le séchage à la surface des empilements aléatoires dans des récipients cylindriques et ce dans le cadre d'un stage qu'il a effectué. Ce matériel à l'avantage de capter une section complète de la surface 3D pour une unique prise par distinction au scanner laser qui ne prend qu'une seule ligne pour un temps et raccorde l'ensemble des profils en suite. Une séquence de motif prédéfinie est projetée sur l'objet et une caméra prend des dossiers synchronisés de vues

en différentes perspectives. Le software de reconstitution 3D calcule des coordonnées(x,y,z) indépendants pour chaque pixel de la caméra.

Aussi on a commencé dans le cadre de cette thèse d'étudier l'impact de la température et de l'humidité sur une croûte déjà formée, sa courbure et si elle va être cassée.

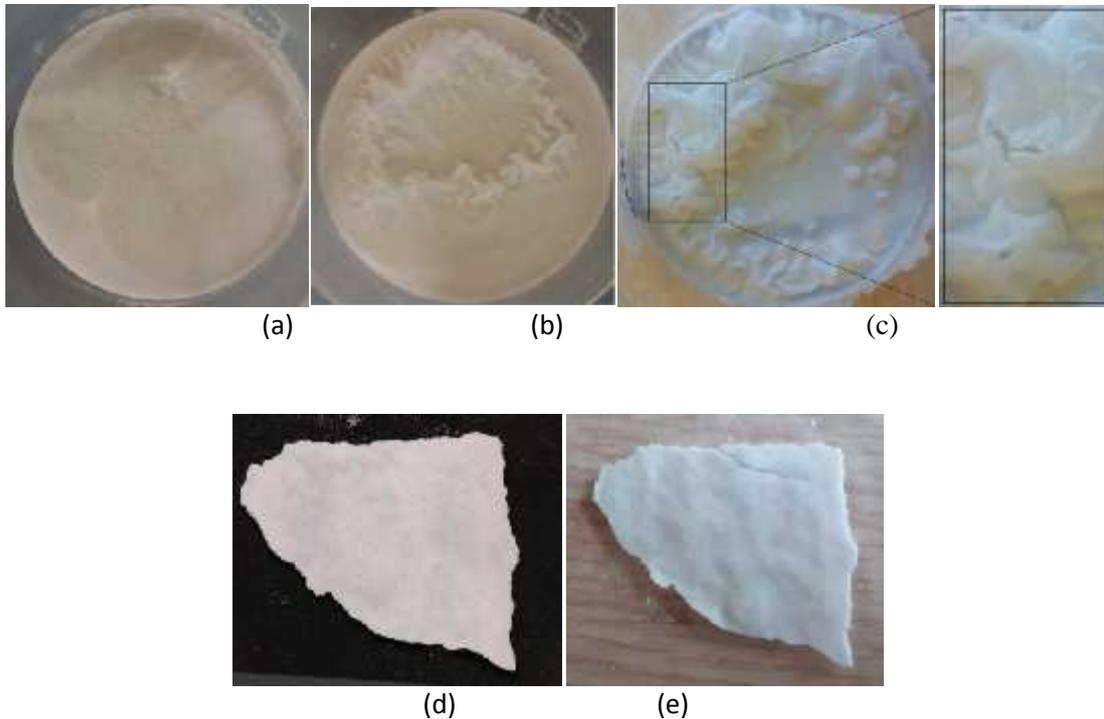


Figure P.2 -a) formation de croûte de sel sur un empilement de billes dans une boîte de pétri, b) gonflement de la croûte suite à une réduction de température, c) fissuration de la croûte suite à une réduction de température (zoom), d) croûte déjà formée récupérée à la surface d'un empilement de billes, e) croûte récupérée fissurée suite à une réduction de température

Comme déjà annoncé dans la conclusion du dernier chapitre de ce manuscrit, une autre étape possible est d'investir l'influence du taux d'évaporation et la dimension des pores sur la croissance des subflorescence. Des manipulations sont planifiées pour ce but toujours dans le cadre de la thèse de M. Ben Hadj Abdallah.