



HAL
open science

Effet des hétérogénéités à grande échelle sur l'évaporation et le séchage en présence de sel dissous en milieu poreux

Faiza Hidri

► **To cite this version:**

Faiza Hidri. Effet des hétérogénéités à grande échelle sur l'évaporation et le séchage en présence de sel dissous en milieu poreux. Autre. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT; Université de Tunis El Manar, 2013. Français. NNT : 2013INPT0060 . tel-04288675

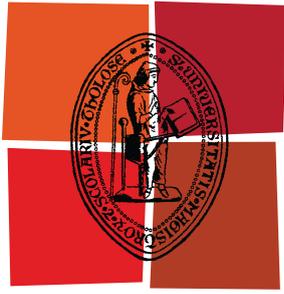
HAL Id: tel-04288675

<https://theses.hal.science/tel-04288675v1>

Submitted on 16 Nov 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :
Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :
Énergétique et transferts

Présentée et soutenue par :
Faiza HIDRI

le : jeudi 18 juillet 2013

Titre :

Effet des hétérogénéités à grande échelle sur l'évaporation et le séchage en présence de sel dissous en milieu poreux

Ecole doctorale :
Mécanique, Énergétique, Génie civil et Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :
Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse (IMFT)

Directeur(s) de Thèse :
Marc PRAT, Directeur de thèse
Rachida BOUHLILA, Co-directrice de thèse

Rapporteurs :
Fabien CHERBLANC
Mustapha NAJJARI

Membre(s) du jury :
Marc PRAT, Directeur de recherche CNRS, INP Toulouse
Rachida BOUHLILA, Professeur, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Tunis (ENIT)
Fabien CHERBLANC, Professeur, Université Montpellier 2
Mustapha NAJJARI, Professeur, Université de Gabès, Tunisie

Abstract

Alteration of porous media is often due to the salts solution present in the pore space. This phenomenon is typically associated with the crystallization process of dissolved salts in relation with the concept of crystallization pressure. The salt crystallization phenomenon is in turn very often directly related to the flows or the saturation variation resulting from evaporation. A better understanding of alteration process thus needs a better understanding of the ions transport during evaporation and of the local evolution of ions concentration.

In this context, this work presents an experimental and numerical study of sodium chloride transport in heterogeneous porous media. Two basic situations are considered: namely drying and wicking-evaporation. In the evaporation-wicking situation the sample is in contact at its bottom with an aqueous solution and the medium remains fully saturated by the solution during evaporation. In drying the limiting surfaces of the porous sample are in contact with impervious walls or exposed to evaporation. Since there is no supply of liquid to compensate the evaporation in this case, the overall liquid saturation decreases during the drying process.

The focus is on the impact of porosity and permeability heterogeneities on the ion concentration maxima at the evaporative surface of a porous medium for the two reference situations. The ion concentration maxima correspond to the incipient spots of crystallization.

The first part is devoted to the evaporation-wicking situation. Experiments and numerical simulations show that the salt concentration maxima are anticorrelated with the maxima in porosity and / or permeability in the long time regime. As a result the salt crystallizes at the surface of the less permeable and less porous medium if the evaporation is uniform at the surface of porous medium. The second part is devoted to the study of the drying situation. The drying situation is markedly different from the evaporation-wicking situation. The ion concentration maxima correspond to regions of greatest porosity and / or permeability because of the preferential decrease in saturation in the region of largest porosity / permeability. This is exactly the contrary of the evaporation-wicking situation. We also studied situations where higher evaporation fluxes along the periphery of the evaporative surface lead to the formation of an efflorescence fairy ring. The study also reveals a quite significant supersaturation effect and the impact of porosity variations near the wall on the ion concentration distribution and the first time of crystallization when the porous medium is formed by a packing of particles.

Key words: evaporation, drying, ions transport, crystallization

Résumé

L'altération des matériaux poreux est attribuée en grande partie aux sels présents en solution dans l'espace des pores. Ce phénomène d'altération est classiquement associé à la cristallisation des sels dissous via la notion de pression de cristallisation. Le phénomène de cristallisation est quant à lui souvent très directement lié aux écoulements ou aux variations de saturation dus à l'évaporation auquel est soumis le milieu poreux. Une meilleure compréhension des phénomènes d'altération passe donc par une compréhension du transport des ions lors de l'évaporation et notamment de l'évolution de leur concentration locale.

Dans ce contexte, ce travail consiste à étudier expérimentalement et numériquement le transfert des ions en solution dans un milieu poreux hétérogène pour deux situations de référence : la situation de mèche et la situation de séchage. Dans le cas de la situation de mèche, le milieu poreux est alimenté de façon continue en solution saline au cours de l'évaporation. Le milieu poreux reste complètement saturé tout au long de l'évaporation. En revanche, la situation de séchage est caractérisée par la diminution progressive de la saturation en liquide au cours du temps. Le sel considéré est le chlorure de sodium, un sel très présent dans un grand nombre d'applications.

L'accent est mis sur l'étude de l'effet d'hétérogénéités macroscopiques, c'est-à-dire des variations spatiales de porosité et/ou de perméabilité, sur la position et la dynamique des maximums de concentration en sel à la surface évaporative du milieu poreux pour les deux situations de référence précitées. Les maximums de concentration correspondent en effet aux lieux les plus probables de la cristallisation.

La première partie de ce travail porte sur la situation de mèche. Les expériences et les simulations numériques montrent que les maximums de concentration en sel sont anticorrélés avec les maximums de porosité et/ou de perméabilité aux temps longs. Ainsi le sel se dépose à la surface du milieu le moins perméable et le moins poreux si l'évaporation est uniforme à la surface du milieu poreux. La deuxième partie de cette étude est dédiée à l'étude de la situation de séchage. On trouve l'inverse du cas de la situation de mèche, c'est-à-dire une corrélation directe des maximums de concentration avec les maximums de porosité et de perméabilités. Ceci s'explique par la désaturation préférentielle des zones à plus fortes porosités et à plus fortes perméabilités lors du séchage. Nous avons également étudié des situations où le flux d'évaporation était plus marqué en périphérie de l'échantillon, ce qui conduit notamment à l'apparition des efflorescences en forme d'anneau de fée. Notre étude a également mis en évidence un effet notable de sursaturation ainsi que la nécessité de prendre en compte dans l'analyse l'augmentation de la porosité près d'une paroi dans le cas des milieux poreux formés par des empilements de particules.

Mots clés : évaporation, séchage, milieu hétérogène, cristallisation,

Remerciements

Ce travail de thèse est en cotutelle entre l'Institut National Polytechnique de Toulouse (INPT) et l'école National d'Ingénieur de Tunis (ENIT). Il a été effectué à l'Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse (IMFT) au sein du groupe d'étude des Milieux poreux (GEMP) et le Laboratoire de Modélisation en Hydraulique et Environnement (LMHE) en Tunisie.

Je tiens à remercier mon directeur de thèse Marc Prat pour sa disponibilité et l'intérêt qu'il a porté à ce travail et aussi il m'a permis d'apprendre énormément d'un point de vue expérimental et numérique par la transmission de son savoir et ses qualité humaine tout au long de ce travail.

Je tiens à remercier aussi Mme Rachida Bouhlila professeur à l'ENIT pour m'avoir co-encadré et qui m'a permis de faire mes premiers pas dans la recherche en me donnant l'opportunité d'effectuer un stage avec M.Prat et aussi pour m'avoir formée et initiée au travail de recherche ainsi que pour sa disponibilité qu'il m'a donné au cours de la thèse.

Mes sincères remerciements à Fabien Cherblanc et Mustapha Najjari, mes deux rapporteurs, pour le temps consacré à la lecture de ma thèse. Je remercie également Manuel Marcoux, Paul Duru et Stéphanie Veran-Tissoires avoir accepté de faire partie du jury.

Ma reconnaissance s'adresse aussi à Manuel Marcoux et Stéphanie Veran-Tissoires pour le temps qu'ils m'ont consacré sur divers aspects expérimentaux et numérique. Je remercie tous ceux qui ont participé de près ou de loin à ma thèse : Lionel Le Fur et Rudy Soeparno les techniciens de GEMP pour la fabrication de nombreuses pièces utiles pour les expériences. Enfin mes remerciements vont aussi à ma famille et mes amis pour leur soutien et encouragement pour arriver jusqu'à la fin de ma thèse.

Table des Matières

<i>Abstract</i>	i
<i>Résumé</i>	iii
<i>Table des Matières</i>	v
<i>Nomenclature</i>	xi
<i>Introduction générale</i>	1
Chapitre 1 : Cas d'une colonne poreuse hétérogène constituée d'une zone centrale à pores fins entourée d'une zone à pores plus grossiers	15
I. Introduction :	15
II. Expérience :	15
1. Description du dispositif expérimental :	16
2. Résultats expérimentaux :	19
III. Simulation numérique	21
1. Modélisation mathématique	21
2. Résultats pour une fraction massique en sel initiale de 0.25g/100g solution :	25
3. Etude numérique du cas de la mèche hétérogène pour les conditions de l'expérience :	39
IV. Conclusions	43
Chapter 2: Evaporation from a porous medium containing a dissolved salt and influence of heterogeneities at Darcy scale on the distribution of ions at the evaporation surface	45
I. Introduction	46
II. The two reference evaporation situations:	48
III. Numerical study of wicking situation	50

1. Problem formulation:	50
2. Heterogeneities generation:	51
3. Homogeneous porous medium. Characteristic width of peak region:.....	52
4. Heterogeneous porous medium with vertical layering.....	55
5. Isotropic random heterogeneities:	71
IV. Summary and conclusion.....	82
Chapitre 3: <i>Influence du milieu poreux sur le temps d'apparition du premier cristal à l'interface d'un milieu poreux dans le cas de séchage</i>	
I. Introduction :	83
II. Expérience :	84
1. Description du dispositif expérimental :	85
2. Résultats expérimentaux :	87
III. Résolution analytique:	89
IV. Simulation numérique:	91
1. Transfert de masse	91
2. Modèle de séchage :	94
3. Modélisation du transport de sel dans un milieu poreux au cours du séchage :	99
V. Facteurs influençant le temps et la localisation des efflorescences à la surface de l'empilement de billes:	100
VI. Principales caractéristiques du processus de séchage	104
VII. Structure de champs de fraction massiques :	109
VIII. Temps de l'apparition de premier cristal.....	112
1. Temps de la première cristallisation pour différentes fractions massiques initiales C_0 dans le cas de l'échantillon de taille de bille 300 μm :.....	112
2. Temps de la première cristallisation pour différentes fractions massiques initiales C_0 pour l'échantillon de différents diamètres de billes :	115
IX. Conclusion :	122
Chapitre 4 : <i>Séchage d'une colonne hétérogène constituée d'une zone centrale poreuse à pores fins entourée d'une zone à pores plus grossiers</i>	
	123

I.	Introduction :	123
II.	Expérience :	123
1.	Description du dispositif expérimental :	124
2.	Résultats expérimentaux :	127
III.	Modélisation mathématique:	132
IV.	Etude numérique pour les conditions de l'expérience:	135
1.	Résultats pour la fraction massique initiale $C_0=25\%$	137
2.	Résultats pour une fraction massique initiale $C_0=20\%$:.....	140
3.	Résultats pour une fraction massique initiale $C_0=15\%$:.....	142
4.	Amplitude de la variation de la fraction massique à la surface :.....	143
V.	Influence de la variation de la porosité près de la paroi :	144
1.	Position du maximum à la surface	146
2.	Amplitude de la variation de la fraction massique en sel à la paroi.....	148
3.	Temps de première cristallisation.....	148
VI.	Etude de sensibilité.....	150
VII.	Conclusion :.....	154
	<i>Chapter 5: Evaporation from a porous medium containing a dissolved salt. Influence of heterogeneities at Darcy scale on the distribution of ions at the evaporative surface.</i>	157
I.	Introduction	158
II.	The two reference evaporation situations	159
III.	Numerical study of drying situation	161
1.	Problem formulation	161
IV.	Evolution of saturation during drying	166
V.	Random vertical layering	168
1.	Variable porosity and constant permeability	168
2.	Variable permeability and constant porosity	176
VI.	Isotropic disorder	182

1. Variable porosity and constant permeability	182
2. Variable permeability and constant porosity	185
VII. Impact of various disorders on drying.....	188
VIII. Conclusion.....	191
<i>Conclusions et perspectives</i>	194
<i>Références bibliographique</i>	197

Nomenclature

Symboles romains

A	Section du milieu poreux	(m ²)
B	Nombres adimensionnels de gravité (nombre de Bond)	
Ca	Nombres adimensionnels de capillarité	
C	Fraction massique du sel dissous	(g/100g de solution)
C₀	Fraction massique initiale	(g/100g de solution)
C_{cris}	Fraction massique quand commence la cristallisation	(g/100g de solution)
C_{sat}	Fraction massique de saturation.	(g/100g de solution)
D	Coefficient de diffusion moléculaire de la vapeur d'eau dans l'air.	(m ² /s)
D_s[*]	Coefficient de diffusion effectif du sel dissous dans l'eau.	(m ² /s)
D_s	Coefficient de diffusion du sel dissous dans l'eau	(m ² /s)
d	Diamètre des billes	(m)
g	Gravité	(m ² /s)
h	Coefficient de transfert	
H	Charge hydraulique	
HR	l'humidité relative	
j	Densité de flux d'évaporation	(kg .m ⁻² .s ⁻¹)
J	Flux total d'évaporation	(kg .s ⁻¹)
k	perméabilité intrinsèque du milieu poreux	(m ²)
k_r	la perméabilité relative du liquide	
L	Longueur caractéristique de l'échantillon	(m)
m	la masse de l'échantillon	(kg)
M_v	masse molaire de la vapeur	(kg .mol ⁻¹)
Pe	Nombre de Peclet	
P_l	Pression dans la phase liquide.	(Pa)
P_{atm}	Pression atmosphérique de la phase gazeuse	(Pa)

P_v	Pression partielle de vapeur dans l'air	(Pa)
P_c	Pression capillaire	(Pa)
$P_{v,sat}$	Pression de vapeur saturante à l'équilibre	(Pa)
r_k	Rapport de perméabilité	
r_p	Rapport de porosité	
r_c	Rayon de cylindre	(m)
R_1	Rayon du milieu grossier	(m)
R_2	Rayon du milieu fin	(m)
R	Constante des gaz parfait	($Jk^{-1}mol^{-1}$)
S_c	saturation correspondant au second seuil de percolation	
T	Température dans l'enceinte	(K)
t_{cris}	Temps au quel la première cristallisation apparaît	(s)
U_{int}	la vitesse interstitielle	(m/s)
V	vitesse de filtration	(m/s)

Symboles grecs

δ	Epaisseur de la couche externe de diffusion	(m)
ε	Porosité du milieu	
μ	Viscosité dynamique du liquide	(Pa.s)
ρ_s	Masse volumique de la solution saline.	($kg \cdot m^{-3}$)
σ	Sursaturation	
γ	Tension superficielle	(N/m)
ξ_j	Epaisseur de hausse variation de densité de flux d'évaporation au bord de l'échantillon	
ξ_ε	Epaisseur de la variation de porosité à proximité de la paroi	
ε_0	Porosité moyenne de l'empilement	
β	Coefficient de compressibilité	
τ	Nombre adimensionnel de temps de cristallisation	

Indices

atm	Atmosphérique
eff	Effectif
cris	Cristallisation
sat	Saturation
int	Interstitielle
1	Milieu grossier
2	Milieu fin

Introduction générale

1. Introduction

L'évaporation en milieu poreux en présence d'un sel dissout intervient dans de nombreuses applications comme l'injection de CO₂ dans un aquifère salin, la salinisation des sols ou la préservation de notre patrimoine culturel (fresques, statues, monuments, voir la Planche I). 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 poromécaniques significatifs, les couplages entre l'évaporation, le transport des ions en solution et la cristallisation rendent les prédictions difficiles. Dans ce contexte, il paraît 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. 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 ? Le sel cristallise-t-il 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. L'objectif de cette introduction est de donner un aperçu des principaux résultats et de préciser en quoi va consister notre contribution. Les résultats discutés ici 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. Les expériences présentées dans ce mémoire ont été effectuées avec ce sel, qui est très souvent rencontré dans les applications. Pour cette raison, nous ne discuterons pas les travaux afférents à d'autres sels.

Planche I : Exemple d'altérations de matériaux poreux dues à la cristallisation de sels



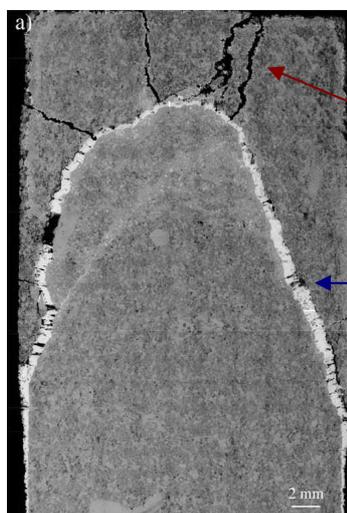
Altération d'un mur de brique dus à des cycles de cristallisation
<http://www.gub.ac.uk/geomaterials/lanvon.htm>



Alvéolisation induite par des cycles de cristallisation
<http://en.wikipedia.org/wiki/weathering>



Dégradation due au sel d'un statue près de la Rochelle
Rijijiers et al, *Magnetic Resonance Imaging*, vol.3, 273-576(2005)



Fissure induite par la cristallisation du sel

Fissuration d'un matériau poreux (roche calcaire) due à la cristallisation de NaCl
Noriel et al, *Chemical Geology* 269 197-209 (2010)



Dégradation due au sel sur une peinture du 13^{ème} siècle, Sacristie de l'Abbaye de Cleve en Angleterre
<http://physics.aps.org/articles/v5/15>

2. Efflorescence / subflorescence

Le sel cristallise quand la concentration du sel en solution atteint une valeur suffisante, noté ici C_{cris} . Selon 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 1.

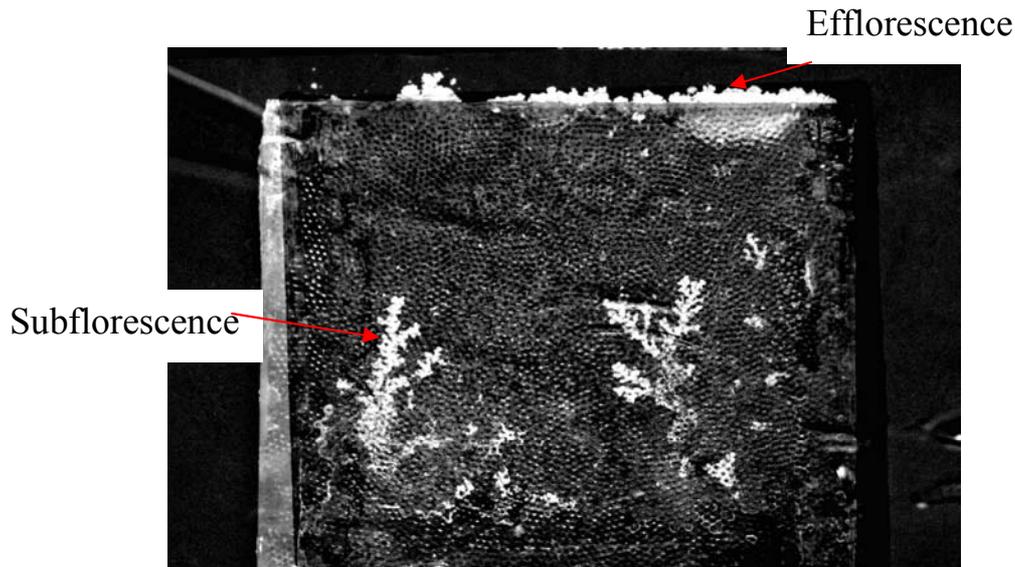


Figure 1 : *Efflorescence et subflorescence dans un milieu poreux modèle [1]. On désigne par subflorescence une structure de sel cristallisé se formant à l'intérieur du milieu poreux tandis qu'une efflorescence est du sel cristallisé se formant à la surface du milieu poreux.*

Comme cela est schématisé sur la figure 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 comme le montre (Huinink et al, 2002) et (Eloukabi et al, 2013).

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).

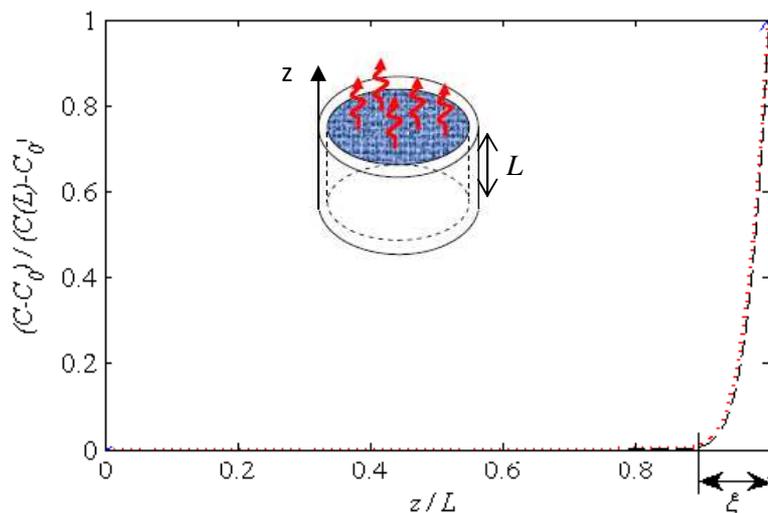


Figure 2 : Zone de gradient ou « région du pic ». Evolution typique de la concentration en sel le long de l'échantillon. Dans les situations étudiées, la distribution des ions au cours de l'évaporation est caractérisée par l'existence d'une zone de forts gradients de concentration adjacente à la surface d'évaporation (située en $z = L$). La concentration est maximale à la surface. La taille caractéristique ζ de cette région varie au cours de l'évaporation.

La concentration C_{cris} est plus grande que la solubilité, c'est-à-dire la concentration C_{sat} correspondant à l'équilibre entre les cristaux et la solution. On peut définir alors la supersaturation qui est le rapport $\sigma = C_{cris} / C_{sat}$. La caractérisation de la supersaturation reste un sujet ouvert. Des expériences en tube capillaire, (Shahidzadeh et al, 2012), (Naillon et al, 2013) indiquent des niveaux de supersaturation de l'ordre de 1.3 - 1.8 (exprimé en rapport de fraction massique). L'analyse d'expériences de séchage d'empilements de billes présentées dans ce manuscrit (voir aussi (Hidri et al, 2013)) suggère une supersaturation de l'ordre de 2. Il n'est pas clair si la supersaturation dépend du flux d'évaporation par exemple. Un autre problème est que les propriétés des solutions (masse volumique, tension de surface, pression de vapeur d'équilibre,..) ne sont connues que jusqu'à la concentration de solubilité C_{sat} . Dans les modèles, on a besoin de connaître ces propriétés aussi dans la gamme $[C_{sat}, C_{cris}]$. La solution retenue jusqu'à présent, voir par exemple (Hidri et al, 2013), qui consiste à extrapoler les relations connues pour la gamme $[0, C_{sat}]$ dans la gamme $[C_{sat}, C_{cris}]$ n'est qu'une façon commode de s'en sortir qui demande complètement à être validée.

3. Facteurs affectant la localisation des efflorescences

Plusieurs facteurs affectent les lieux où se forment les efflorescences à la surface du milieu poreux. Ainsi l'efflorescence se forme rarement de façon uniforme à la surface du milieu poreux. Comme on le verra, elle peut par exemple démarrer à la périphérie de la surface de l'échantillon (Eloukabi et al, 2013), (Hidri et al, 2013), (Veran-Tissoires et al, 2012a) ou au contraire au centre de cette surface (Veran-Tissoires et al, 2012b). Pour comprendre où va se former l'efflorescence, l'idée est de s'intéresser à la localisation des maxima en concentration en sel dissous à la surface puisque la cristallisation doit démarrer dans des lieux où la concentration de cristallisation C_{cris} est atteinte. Il faut d'abord réaliser que le champ de concentration en sel dissous varie spatialement à la surface (et au cours du temps). L'équation de transport du sel dissout s'écrit dans le cadre de l'approche continue des milieux poreux sous la forme,

$$\frac{\partial \rho_s \varepsilon S C}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_s \varepsilon U S C) = \nabla \cdot (\rho_s \varepsilon S D_s^* \nabla C) \quad (1)$$

Où \mathbf{U} est la vitesse interstitielle moyenne, ε la porosité, S la saturation, D_s^* le coefficient de diffusion effectif et ρ_s la masse volumique de la solution. Il s'agit donc d'une équation de convection - diffusion. Dans les conditions usuelles d'intérêt, les effets convectifs sont significatifs (le nombre de Péclet $Pe = \frac{U_{ref} L}{D_s^*}$, où L est la hauteur de l'échantillon et U_{ref} ,

une vitesse de référence, $U_{ref} \approx j / \varepsilon / \rho_s$ où j est le flux d'évaporation moyen à la surface, cf. (Huinink et al, 2002), (Sghaier et al, 2007) pour plus de détails, est généralement plus grand que 1). Dans le cas d'un milieu homogène, les hétérogénéités de vitesse à l'échelle des pores entraînent des fluctuations de concentration (un peu comme dans les problèmes classiques de dispersion même si le nombre de Peclet local bâti sur une échelle de pore est généralement très petit). Dans le cas d'un milieu hétérogène à l'échelle de Darcy, les fluctuations de porosité entraîne des fluctuations spatiales de la vitesse moyenne interstitielle tandis que les variations spatiales de perméabilité entraînent des fluctuations spatiales de la vitesse de filtration (et donc aussi de la vitesse interstitielle), voir ((Veran-Tissoires et al, 2012b) et (Hidri et al, 2013) pour plus détails. En bref, le transport des ions s'effectue dans un champ de vitesse hétérogène globalement dirigé vers la surface du milieu poreux où il y a évaporation (c'est l'évaporation qui induit la mise en mouvement du liquide) et les hétérogénéités de vitesse aux différentes échelles entraînent des

fluctuations en concentration et donc l'existence de maxima locaux en concentration à la surface. En conséquence, il est crucial de comprendre la structure du champ de vitesse dans le milieu poreux pour expliquer les lieux de formation des premières efflorescences. Par exemple, la formation d'efflorescence à la périphérie rapportée dans (Eloukabi et al, 2013), (Hidri et al, 2013) et (Veran-Tissoires et al, 2012a) est essentiellement due à des flux d'évaporation plus forts en périphérie, comme dans le classique problème de la tâche de café (Deegan et al, 1997), les vitesses induites sous la surface étant directement proportionnelles aux flux. La formation au centre rapportée dans (Veran-Tissoires et al, 2012b) est due à la porosité plus faible de la région centrale de l'échantillon qui induit une vitesse interstitielle plus grande (la vitesse interstitielle sous la surface est inversement proportionnelle à la porosité, donc plus grande dans une zone de faible porosité). La compréhension de la localisation des maxima locaux est simple tant que la cristallisation intervient pour une zone de gradient, cf. figure 2, peu développée. La position des maxima est alors très corrélée aux propriétés en surface (distribution de la porosité à la surface par exemple). Lorsque les conditions sont telles que la zone du pic se développe de façon importante par rapport à l'échelle des hétérogénéités (longueur de corrélation du champ de porosité par exemple), la situation devient plus compliquée et des prédictions naïves du type nombre de maxima $\propto L/l_c$ ($\propto (L/2l_c)^2$ en 3D), où L est ici la taille de la surface (diamètre pour une surface circulaire par exemple) et l_c la longueur de corrélation, ne sont plus valables. Ces éléments sont détaillés dans la suite de ce manuscrit.

4. Efflorescence chou-fleur – efflorescence croûte



(a)



(b)

Figure 3 : Exemple d'efflorescence chou-fleur (a) et d'efflorescence croûte (b).

Comme cela est illustré sur la figure 3, une autre caractéristique essentielle 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 ou croûte. L'efflorescence croûte forme une croûte 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 3a, la surface du milieu poreux est bien visible dans ce cas entre les structures d'efflorescence. Les facteurs contrôlant le type d'efflorescence est un sujet d'étude ouvert. Les études récentes (Eloukabi et al, 2013), (Deegan et al, 1997) suggèrent 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), voir §6 ci-dessous, mais il est clair que la typologie est plus riche, e.g. (Deegan et al, 1997).

5. L'efflorescence est poreuse. Mécanisme de croissance de l'efflorescence.

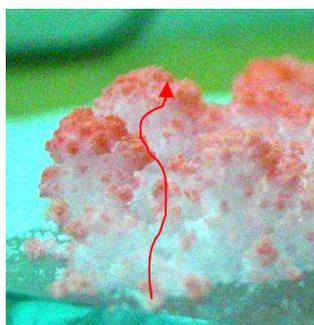


Figure 4 : *L'efflorescence chou-fleur est poreuse. Une solution aqueuse colorée mise en contact avec de l'efflorescence sèche est aussitôt pompée par capillarité jusqu'au sommet de l'efflorescence où les flux d'évaporation plus élevée induisent un dépôt préférentiel du colorant.*

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 (cf figure 4) ainsi qu'à partir d'images obtenues par microtomographie X (Sghaier, 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).

Le cas de l'efflorescence de type croûte est moins clair. Le modèle proposé dans (Veran-Tissoires et al, 2013) 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, 2012a). 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. Ainsi 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 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.

6. Impact du type d'efflorescence sur l'évaporation.

Comme cela est discuté plus en détails dans (Eloukabi et al., 2013), le type d'efflorescence, chou-fleur ou croûte, a un impact très différent sur l'évaporation. L'efflorescence chou-fleur a peu d'impact sur le flux d'évaporation. Ce dernier est comparable à celui obtenu pour de l'eau pure, voire même plus grand du fait de la surface d'échange augmentée liée au développement de l'efflorescence. En revanche, l'efflorescence de type croûte peut très sérieusement diminuer le flux d'évaporation, voire quasiment bloquer cette dernière. Ceci est illustré sur la figure 5.

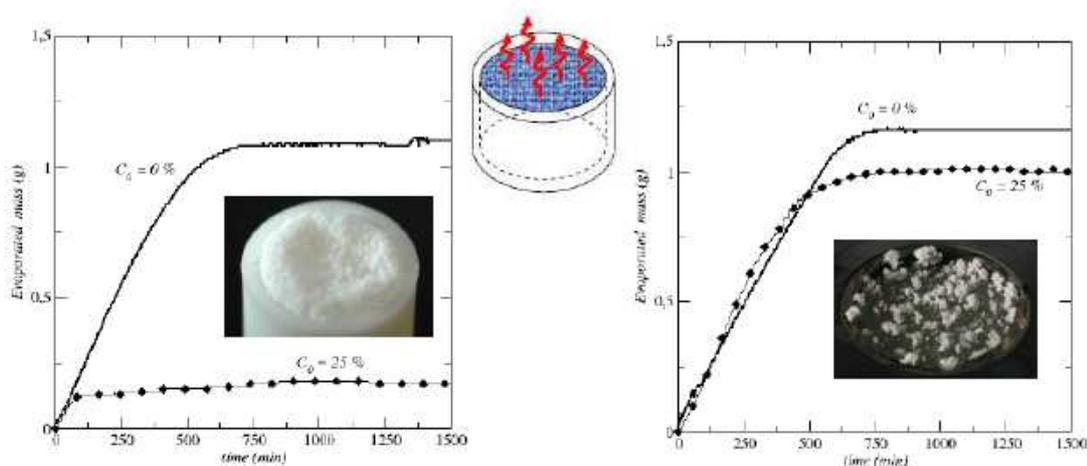


Figure 5 : Evolution de la masse d'eau perdue par évaporation lors du séchage d'un empilement aléatoire de billes contenu dans un cylindre de 2 cm de diamètre et de 1 cm de profondeur. Comparaison entre le cas de l'eau pure ($C_0 = 0\%$) et le cas d'une solution de NaCl presque saturée initialement ($C_0 = 25\% \approx 0.95 C_{sat}$). A droite, pour des billes de diamètre suffisamment élevé, l'efflorescence est de type chou-fleur et le flux d'évaporation est comparable à celui obtenu pour l'eau pure (pentes du même ordre dans la phase où la masse évolue). A gauche, pour des billes plus petites, l'efflorescence est de type croûte et on assiste à un blocage rapide de l'évaporation (Eloukabi et al., 2013).

7. Les deux situations d'évaporation

Dans ce travail, nous considérons deux situations d'évaporation de base appelées respectivement « situation de mèche » et « situation de séchage ». Ces deux situations sont schématisées sur la figure 6.

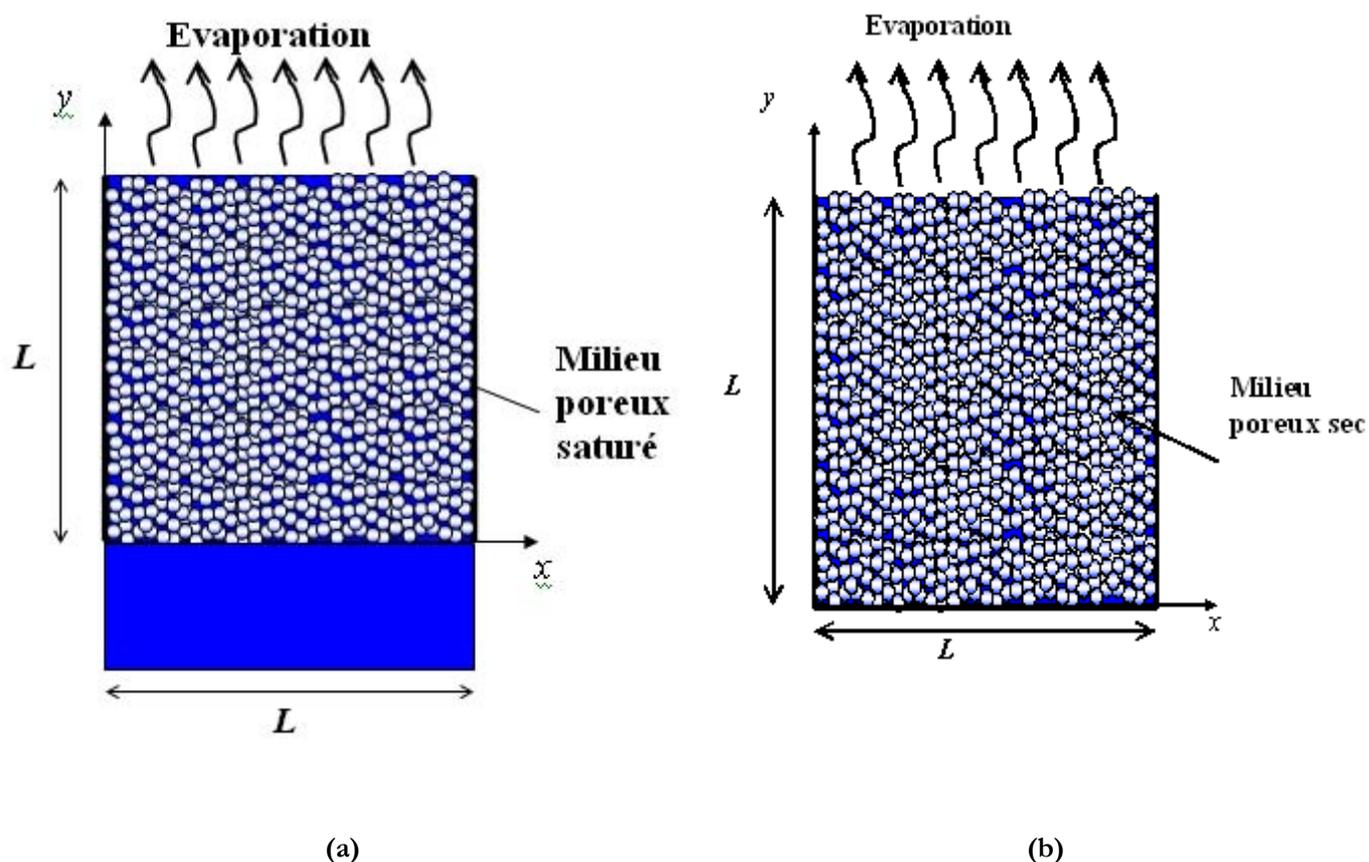


Figure 6 : Schéma de la situation de mèche (a) et de la situation de séchage (b).

La situation de mèche est inspirée de la situation schématisée sur la figure 7 de remontée capillaire avec évaporation dans un mur. Dans cette situation le milieu poreux est en contact avec un réservoir de solution saline à sa base. Il est donc alimenté en permanence par la solution. Suivant les conditions, l'évaporation se produit à la surface du milieu poreux (cas de la figure 6 et partie basse du mur sur la figure 7) ou à l'intérieur du milieu poreux avec front d'évaporation interne (partie plus haute du mur sur la figure 7). Dans ce travail la situation de mèche étudiée correspondra au schéma de la figure 6a, c'est-à-dire avec évaporation à la surface du milieu poreux. Le milieu poreux sera complètement saturé par la solution.

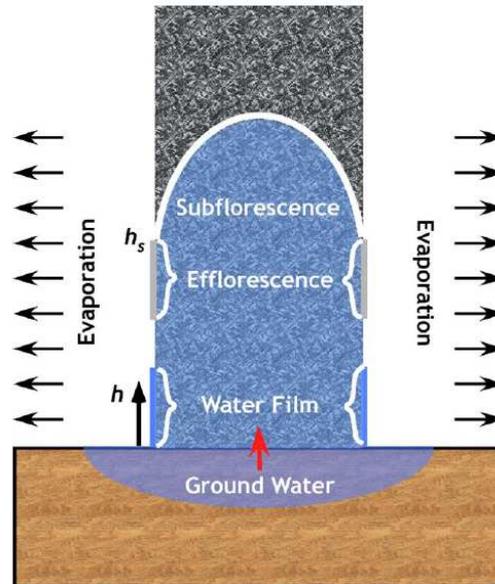


Figure 7 : Schéma de la remontée capillaire avec évaporation dans un mur en contact avec un sol humide (figure tirée de (Scherer, 2004)).

Dans le cas de la situation de séchage (figure 6b), le milieu est complètement saturé au départ par une solution saline et soumis à l'évaporation (par sa face supérieure comme cela est schématisé sur la figure 6b dans le cadre du présent travail). Les autres frontières du domaine poreux sont imperméables. Dans ce cas il y a bien évidemment désaturation progressive du milieu en conséquence de l'évaporation. La situation de séchage peut par exemple correspondre à l'évaporation depuis des parties hautes d'un mur après la pluie ou suite à la coupure du lien hydraulique avec les zones plus basses hydrauliquement connectées au sol.

8. Conclusion et plan du manuscrit

L'évaporation d'une solution saline contenue dans un milieu poreux est un problème riche et encore très largement ouvert en raison de la complexité des couplages entre l'évaporation, le transport des ions et la cristallisation.

Nous avons passé brièvement en revue quelques résultats récents en lien avec les situations où se forme de l'efflorescence. Les mécanismes de formation et de croissances des subflorescences sont également étudiés (Sghaier et al., 2013) et là aussi beaucoup reste à faire avant d'être en mesure de développer sur des bases physiquement solides des études pour les cas plus complexes où la cristallisation s'accompagne d'effets poromécaniques importants.

Dans ce contexte, nous nous focalisons dans ce travail sur l'impact des hétérogénéités à l'échelle de Darcy (contraste de perméabilité ou de porosité, variations spatiales de ces grandeurs) sur la localisation des premiers spots d'efflorescence à la surface du milieu poreux. Etant donné que ces spots d'efflorescence correspondent à des maxima locaux de la concentration en ions à la surface évaporative du milieu poreux, le problème que nous étudions devient essentiellement le « problème des maxima », c'est-à-dire celui de la caractérisation de l'impact des hétérogénéités structurales sur la distribution de la concentration en ions à la surface au cours de l'évaporation juste avant l'apparition des premiers cristaux.

La situation de mèche (figure 6a) est étudiée dans une première partie constituée de deux chapitres. Le premier chapitre s'intéresse au cas d'une géométrie d'échantillon cylindrique constituée d'une colonne centrale (le milieu poreux 1) ayant des propriétés de perméabilité et /ou de porosité différentes du milieu poreux (milieu poreux 2) entourant cette colonne. Le second chapitre de cette partie est dédié à l'étude de l'impact d'hétérogénéités aléatoires isotropes ou fortement anisotropes (structuration par bandes verticales) à partir de simulations numériques en 2D dans un domaine poreux carré.

La partie II du manuscrit est consacrée à la situation de séchage (figure 6b). Le premier chapitre de cette partie est consacré l'étude des facteurs affectant le temps de première cristallisation via une comparaison entre simulations numériques et expériences pour

des échantillons cylindriques homogènes. Dans le chapitre suivant, on retrouve l'échantillon cylindrique constitué d'une colonne centrale de milieu poreux 1 ayant des propriétés de perméabilité et /ou de porosité différentes du milieu poreux 2 entourant cette colonne, qui est donc étudié cette fois dans le cas du séchage. Enfin l'impact d'hétérogénéités aléatoires isotropes ou fortement anisotropes (structuration par bandes verticales) est étudié dans le dernier chapitre de cette partie à partir de simulations numériques en 2D dans un domaine poreux carré.

La figure 8 illustre l'existence de zones préférentielles pour le dépôt du sel. Celui-ci peut s'effectuer à la surface de la brique, ce qui comme on le verra pourrait correspondre à la situation de séchage (figure 8b) ou au contraire à la surface du mortier entre les briques, ce qui correspondrait à la situation de mèche (figure 8a).



(a)



(b)

Figure 8 : Images d'efflorescence à la surface d'un mur de briques (images de Google images)

Chapitre 1 :

Cas d'une colonne poreuse hétérogène constituée d'une zone centrale à pores fins entourée d'une zone à pores plus grossiers

I. Introduction :

L'objectif de ce chapitre est de discuter une première situation d'évaporation dans la configuration de mèche où une hétérogénéité macroscopique a un impact sur la localisation des efflorescences. Ce chapitre s'appuie sur des résultats expérimentaux obtenus dans une thèse précédente (Veran-Tissoires 2011). Pour notre part nous avons conduit des simulations numériques sous COMSOL visant à analyser l'influence de différents facteurs sur la localisation des efflorescences en relation avec ces expériences. Nous commençons par présenter les expériences issues de la thèse de S. Veran-Tissoires.

II. Expérience :

L'expérience consiste à placer un milieu poreux (homogène ou hétérogène) en contact avec un réservoir de solution saline. Le milieu poreux modèle étudié est non consolidé, il est composé d'un empilement de billes, il est donc nécessaire de placer les billes dans un contenant cylindrique creux. Ce cylindre est en téflon, un matériau hydrophobe. Le diamètre intérieur du cylindre creux est de 38 mm. Sa hauteur est de 45 mm, Le sel considéré est du NaCl. La mèche se sature par remontée capillaire depuis le réservoir. Le but de cette expérience est d'observer la localisation des efflorescences à la surface de la mèche.

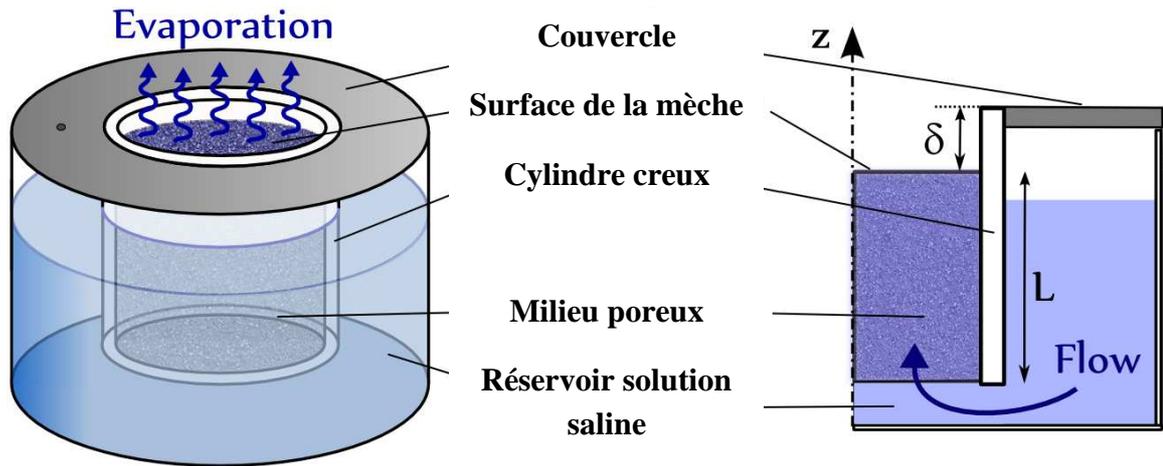


Figure 1 : Représentation schématique du dispositif expérimental (Veran-Tissoires et al. 2012b)

1. Description du dispositif expérimental :

L'échantillon poreux utilisé pour cette expérience est constitué de billes de verre hydrophiles de 1 mm de diamètre pour le cas homogène, qui sert de cas de référence. Pour fabriquer la mèche hétérogène on garde les mêmes billes de verre que celles du cas homogène en périphérie et on place au centre du container cylindrique, soit une mèche de verre fritté (dont la taille de pores est comprise entre 40 et 60 μm), réalisée par la société allemande ROBU. Dans le cas hétérogène (cf Figure 2), le milieu central est ainsi plus fin que le milieu situé autour. Sa porosité et sa perméabilité sont plus petites que les propriétés correspondantes du milieu grossier.

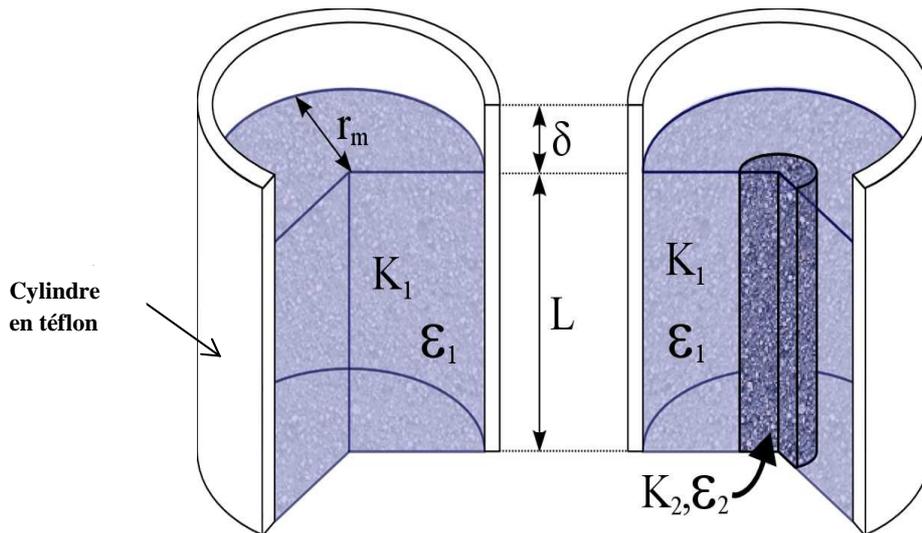


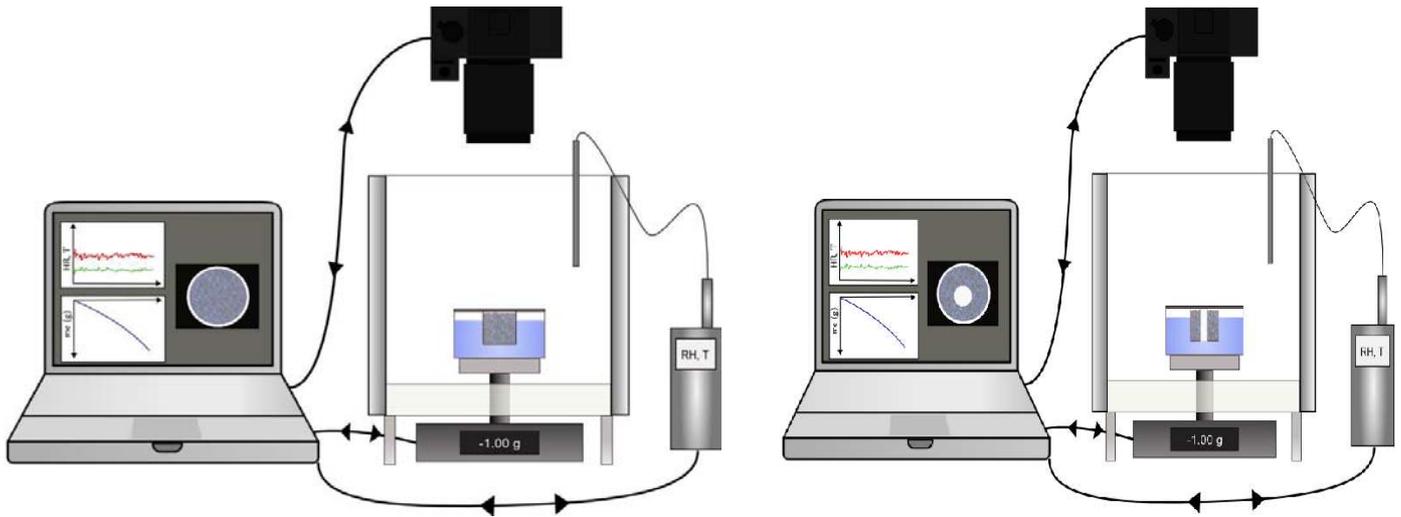
Figure 2: Mèche homogène (à gauche) et mèche hétérogène (à droite)

Ce système cylindre + milieu poreux est ouvert à l'air sec sur sa surface supérieure. A la base du cylindre creux, une grille permet de maintenir les billes dans le cylindre creux tout en permettant l'alimentation en phase liquide de l'échantillon. L'échantillon est légèrement vibré pour tasser un peu les grains avant la saturation de l'échantillon par la solution et le début de l'expérience.

La solution saline saturant l'échantillon est composée d'eau et de chlorure de sodium (NaCl) à une fraction massique proche de la saturation (25g/100g de solution, la fraction massique à saturation est de 26.4 g /100g de solution) afin d'obtenir rapidement la cristallisation.

La mèche poreuse ainsi constituée est en contact à sa base avec un réservoir contenant une solution de NaCl également à 25g de NaCl pour 100g de solution. L'ensemble mèche et réservoir est placé dans une enceinte cylindrique en plexiglas fermée et régulée en température et en humidité (l'enceinte est équipée d'un bain thermostaté relié à un serpentin enroulé autour de la paroi latérale de l'enceinte afin de l'isoler thermiquement et garder ainsi une température interne uniforme. L'humidité relative est contrôlée par une solution hygroscopique sursaturée de bromure de lithium (LiBr) tapissant le fond de l'enceinte). La température et l'humidité relative dans l'enceinte sont relevées par une sonde (RH, T) située en haut de l'enceinte. Cette sonde est reliée à un ordinateur permettant l'enregistrement de la température et de l'humidité relative toutes les 10 minutes à l'aide du logiciel (HW3).

Le système est placé sur une balance (Mettler PM 6100, précision 0.001g) reliée à un ordinateur qui permet un enregistrement automatique de la masse d'eau perdue toutes les 10 minutes. Enfin un appareil photographique est disposé au dessus de l'enceinte pour assurer le suivi des efflorescences. Les photographies sont prises toutes les 10 minutes. Ce dispositif expérimental est schématisé sur la figure 3.



Cas homogène

Cas hétérogène

Figure 3 : Représentation schématique du montage expérimental

Outre les possibles hétérogénéités macroscopiques, un autre paramètre important est la distribution de la densité de flux d'évaporation à la surface supérieure de la mèche. Celle-ci dépend de la hauteur du ciel gazeux au sommet du cylindre, c'est-à-dire de la distance entre la surface du milieu poreux et le haut du cylindre (distance notée δ , cf figures 2 et 4). Pour un ciel suffisamment faible, le flux d'évaporation est plus important en périphérie de la mèche qu'au centre. Lorsque le ciel augmente, la distribution de flux d'évaporation tend à devenir de plus en plus uniforme comme le montre la figure 4. Sur l'axe des abscisses on représente la position le long d'un rayon de la surface de la mèche. On est au centre de la surface en $r=0$ et à la périphérie de la surface en $r=19\text{mm}$. Ces distributions sont obtenues numériquement en résolvant le problème gouvernant le transport de la vapeur dans l'enceinte (cf Veran-Tissoires, 2011).

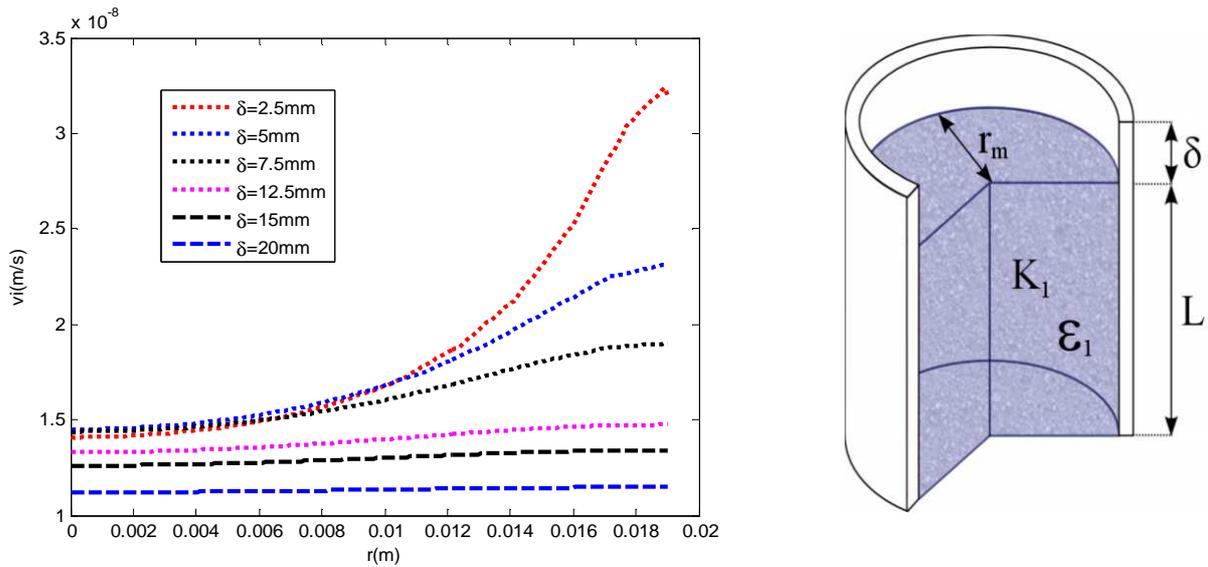
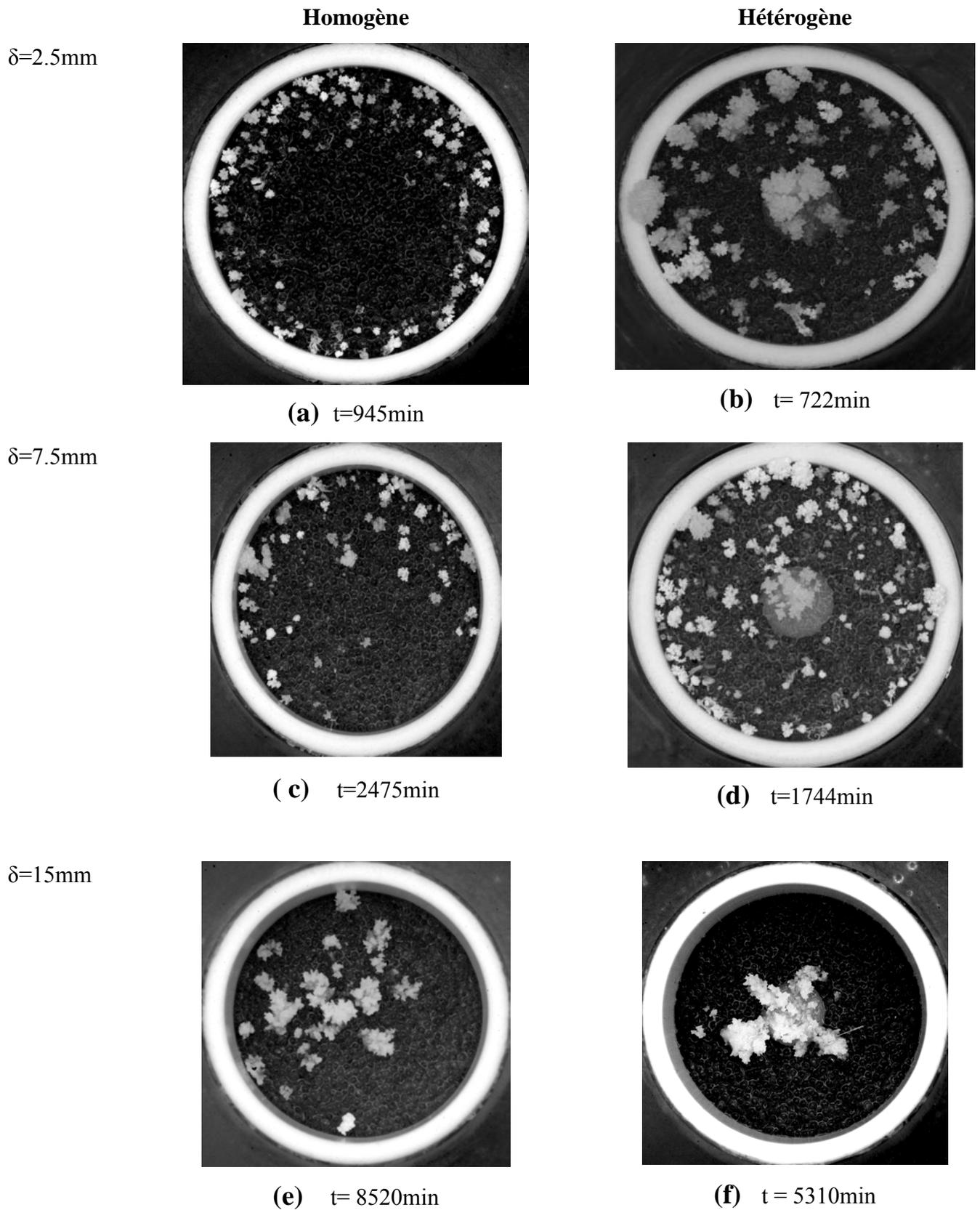


Figure 4: Répartition de la densité de flux d'évaporation sur la surface supérieure de la mèche pour différents ciels δ

2. Résultats expérimentaux :

Les expériences ont été réalisées pour trois différentes valeurs du ciel, respectivement $\delta=2.5\text{mm}$, $\delta=7.5\text{mm}$ et $\delta=15\text{mm}$ et ceci aussi bien pour le cas de la mèche homogène que de la mèche hétérogène. Pour les deux cas, la fraction massique de la solution à la surface augmente au cours de l'évaporation, jusqu'à atteindre la fraction massique de cristallisation C_{cris} . Le premier cas étudié est le ciel de $\delta=2.5\text{mm}$ pour lequel le flux d'évaporation est nettement plus élevé à la périphérie de la surface (cf. figure 4). Comme le montre la planche 1a pour le cas homogène, les efflorescences se forment dans ce cas d'abord en périphérie de l'empilement en formant un anneau qui s'élargit au cours de l'expérience. La cristallisation débute rapidement au bout d'environ 20 min. Pour le ciel $\delta=7.5\text{mm}$, le flux d'évaporation est toujours plus élevée sur le bord de la surface de la mèche qu'au centre (figure 4) mais varie nettement moins le long de la surface que pour le cas $\delta=2.5\text{mm}$. Nous pouvons remarquer que la cristallisation se produit sur une zone périphérique plus étendue au bord de la mèche (la planche 1c) comparé au cas du ciel $\delta=2.5\text{mm}$. La cristallisation débute plus tardivement. Dans le cas du ciel $\delta=15\text{mm}$, la densité de flux d'évaporation est nettement plus uniforme bien que toujours (légèrement) supérieure à la périphérie (figure 4). La zone de cristallisation s'étend et se répartit de manière beaucoup plus uniforme sur la surface (la planche 1e). L'apparition de premier cristal est de plus en plus tardive.

Planche I : Photographie de la surface supérieure de la mèche homogène (à gauche) et de la mèche hétérogène (à droite) pour les ciels $\delta=2.5\text{mm}$, 7.5mm et 15mm



Cette expérience illustre la forte influence de la répartition spatiale du flux d'évaporation sur le transport du sel et la cristallisation.

Intéressons-nous maintenant aux résultats des expériences pour le cas des mèches hétérogènes pour les différentes hauteurs de ciel testées. Une première observation est que pour tous les cas de ciel le temps d'apparition du premier cristal est plus court avec la mèche hétérogène qu'avec la mèche homogène. Le contraste de perméabilité et de porosité a aussi un impact fort sur la localisation de la cristallisation. Pour un flux d'évaporation presque uniforme, c'est à dire pour le cas du ciel $\delta=15\text{mm}$, la cristallisation se produit au centre de la mèche, c'est-à-dire à la surface du milieu le plus fin, comme cela est observé par la planche f. Ainsi, le sel s'accumule préférentiellement à la surface du milieu le plus fin dans ce cas.

Pour les deux autres valeurs de ciel les efflorescences apparaissent dans les deux zones de la mèche, c'est-à-dire à la surface du milieu grossier comme du milieu fin (la planche 1b et 1d). Ainsi dans le cas du ciel $\delta=2.5\text{mm}$, le dépôt de sel apparaît dans un premier temps en périphérie et ensuite dans le milieu central comme le montre la planche b, résultat non observé dans le cas homogène, où il n'y a cristallisation qu'au bord de la mèche.

Ces expériences sont maintenant analysées à partir d'une étude numérique à l'aide du logiciel COMSOL.

III. Simulation numérique

L'étude consiste principalement à simuler numériquement le transport du sel à l'intérieur du milieu poreux en 2D axisymétrique en nous intéressant tout particulièrement à la variation de la fraction massique en ions à la surface de la mèche.

1. Modélisation mathématique

Nous considérons un milieu poreux rigide dont la perméabilité k et la porosité ε peut varier spatialement. Plus précisément, nous considérons un milieu poreux à deux régions avec ε_1 et ε_2 (resp. k_1 et k_2) la porosité (resp. la conductivité hydraulique) de chacune des deux régions. Nous considérons le transport de soluté en condition transitoire dans la direction verticale z .

Pour calculer la fraction massique en sel $C(r, z)$, nous considérons comme connues :

- la géométrie du milieu
- les propriétés géométrique et de transport de milieu : $L, \delta, \varepsilon_1, \varepsilon_2, k_1, k_2, R_1$ et R_2 .

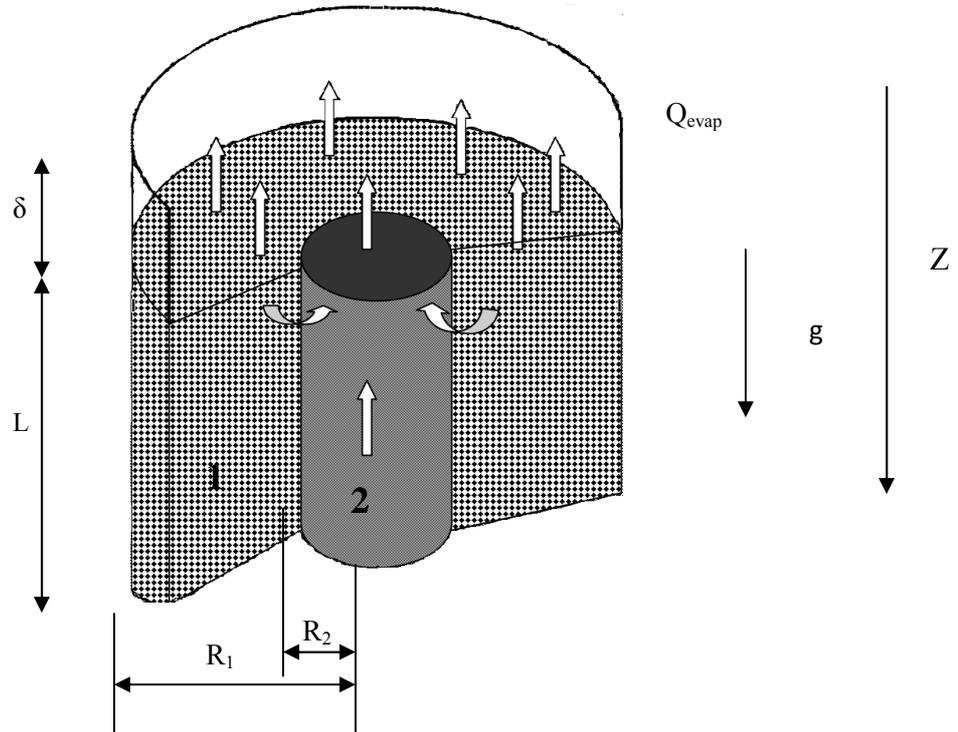


Figure 5: Représentation schématique d'une mèche hétérogène.

1.1. Equations de l'écoulement:

Le développement de l'équation d'écoulements en milieux poreux saturés en 2D s'écrit à partir de la loi de conservation de la masse et de la loi de Darcy. En supposant que les effets de gravité g (m^2/s) sont négligeables et aussi que la masse volumique de la solution saline ρ_s est constante au cours du temps, ($kg \cdot m^{-3}$) :

$$\nabla \cdot \mathbf{V} = 0 \quad (1)$$

Le champ de vitesse de Darcy dans les pores s'écrit comme suit :

$$\mathbf{V} = -\frac{k}{\mu} \nabla (P_l - \rho_s g) \quad (2)$$

Avec : k est la perméabilité intrinsèque du milieu poreux qui a été estimée avec la

formule de Kozeny-Carman $k = \frac{\varepsilon^3 \times d^2}{180(1-\varepsilon)^2}$ (m^2), ε est la porosité de milieu et d est le diamètre des billes. μ est la viscosité dynamique du liquide ($Kg/m/s$), g est

l'accélération de la pesanteur et P_1 est la pression dans la phase liquide. P_{atm} est la pression atmosphérique de la phase gazeuse qui est supposée uniforme et égale à zéro.

En posant H la charge hydraulique (m) $H = \frac{P}{\rho_s g} + z$ et en combinant l'équation

(1) et (2) on obtient :

$$\nabla \cdot \left(-\frac{k}{\mu} \nabla H \right) = 0 \quad (3)$$

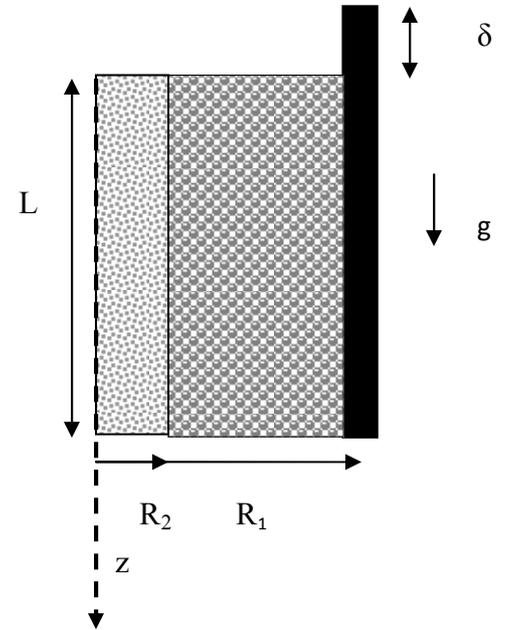
Avec la condition initiale à $t=0$: $U_{int_0} = \frac{j(C_0, r)}{\rho_s(C_0)}$

Les conditions aux limites sont les suivantes :

$$\begin{aligned} z = L, r = 0 &\rightarrow R_1 \quad p = p_1 \\ z = 0, r = 0 &\rightarrow R_1 \quad \rho_s \cdot V \cdot n_z = j \end{aligned}$$

Où j est le flux d'évaporation

$$\begin{aligned} z = 0 \rightarrow L, r = 0 \quad V \cdot n_z = 0 &: \text{symétrie} \\ z = 0 \rightarrow L, r = R_1 \quad V \cdot n_z = 0 &: \text{paroi imperméable} \end{aligned}$$



1.2. Calcul de du flux d'évaporation j :

L'étude de la vitesse d'évaporation d'une solution saline dans une situation de mèche, dépend de l'humidité relative (HR) dans l'environnement étudié. Dans l'expérience l'échantillon est supposé placé dans une enceinte fermée à température constante et humidité contrôlée.

Dans une enceinte fermée, le transport de la vapeur est décrit par l'équation de diffusion de la vapeur dans l'air qui peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\frac{\partial HR}{\partial t} + \nabla \cdot (-D \nabla HR) = 0 \quad (4)$$

Où $HR = \frac{P_v}{P_{vs}}$, P_v est la pression partielle de vapeur, P_{vs} est la pression de vapeur à saturation, D est le coefficient de diffusion moléculaire de la vapeur d'eau dans l'air.

Avec la condition initiale, à $t=0$, $HR_0 = 0.1$ et les conditions aux limites sont les suivants : $HR = HR_{LiBr}$ à la surface du milieu poreux et $\nabla HR \cdot n_z = 0$ sur les parois du milieu poreux.

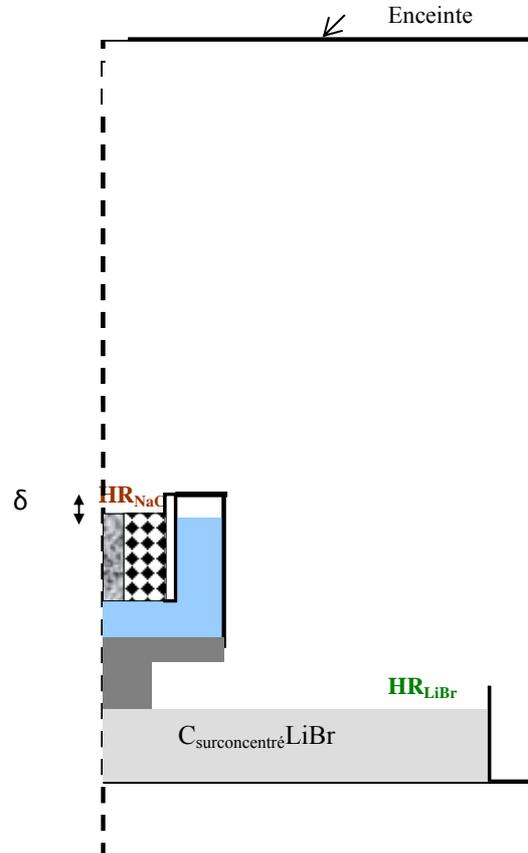


Figure 6: *Domaine de calcul pour le transport de la vapeur dans l'enceinte.*

Le flux d'évaporation massique à la surface du milieu poreux j ($\text{kg}/\text{m}^2/\text{s}$) s'écrit alors comme suit :

$$j = \frac{D M_v P_{vs}}{R T} \nabla HR \cdot n_z \quad (5)$$

Où R est la constante des gaz parfait ($R=8.31\text{Jk}^{-1}\text{mol}^{-1}$), T est la température dans l'enceinte en degrés Kelvin et M_v est la masse molaire de la vapeur.

Comme indiqué plus haut, la répartition de la densité de flux d'évaporation à l'interface de la mèche $j(r)$ obtenue à partir du calcul de transport de vapeur dans l'enceinte impose la condition à la limite de vitesse V_{int} pour l'écoulement au sein de la mèche. Ainsi la continuité des flux à l'interface nous impose que :

$$V_z = \frac{j}{\rho_s} \quad (6)$$

1.3. Equation de transport de sel en solution

L'équation de convection diffusion gouvernant le transport des ions en solution au sein du milieu poreux s'écrit comme le montre Bear and A.Verruijt (1987) :

$$\frac{\partial \rho_s \varepsilon C}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_s \varepsilon \mathbf{U} C) = \nabla \cdot (\rho_s \varepsilon D_s^* \nabla C) \quad (7)$$

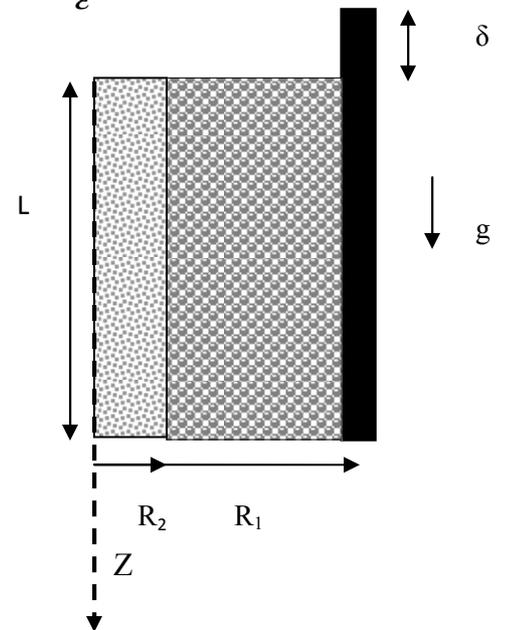
Où C est la fraction massique du sel dissous. D_s^* est le coefficient de diffusion effectif du sel dissous dans l'eau, $D_s^* = \varepsilon^{0.4} D_s$. D_s est le coefficient de diffusion du sel dissous dans l'eau, $D_s = 1.3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. \mathbf{U} est la vitesse interstitielle $U = \frac{V}{\varepsilon}$ où V est la vitesse de Darcy (équation 2).

Avec la condition initiale à $t=0$: $C(z) = C_0$

Les conditions aux limites sont : $C = C_0$ à $z = L$

$$(\rho_s \varepsilon \mathbf{U} C - \rho_s \varepsilon D_s^* \nabla C) \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (8)$$

à $z = L \forall r$ et $r = 0$ et $r = R_1 \forall z > 0$



2. Résultats pour une fraction massique en sel initiale de 0.25g/100g solution :

Les simulations numériques de transport de sel sont stoppées lorsque l'on atteint $C_{\text{sat}} = 26.4 \%$ quelque part à la surface. La fraction massique de 26.4 % correspond à la solubilité du NaCl dans l'eau. Comme on le verra dans la section 4 et dans la suite de ce travail, on a de bonnes raisons de penser que la fraction massique correspondant au début de la cristallisation est en fait plus élevée (notion de sursaturation). Lorsque ce chapitre a été préparé, ce point n'avait pas été bien identifié et à la suite d'autres auteurs (cf. Chapitre 3), nous avons supposé que la sursaturation était négligeable dans le cas du Chlorure de Sodium. L'effet de la sursaturation est cependant pris en compte dans la section 4 du présent chapitre. Nous présentons les résultats de simulations des trois cas

de ciel 2.5mm 7.5mm et 15mm. Nous faisons aussi varier les contrastes de perméabilité $r_k = k_1 / k_2$ et de porosité $r_p = \varepsilon_1 / \varepsilon_2$.

Le calcul de transport de la vapeur dans l'enceinte permet tout d'abord d'obtenir la répartition du flux d'évaporation à la surface de la mèche en fonction du rayon de la mèche $j(r)$ pour différent ciel δ . Comme cela est illustré sur la figure 7, on retrouve les résultats précédemment discutés : le flux moyen augmente quand le ciel diminue et la distribution est d'autant plus non-uniforme avec des flux plus forts à la périphérie que le ciel est faible.

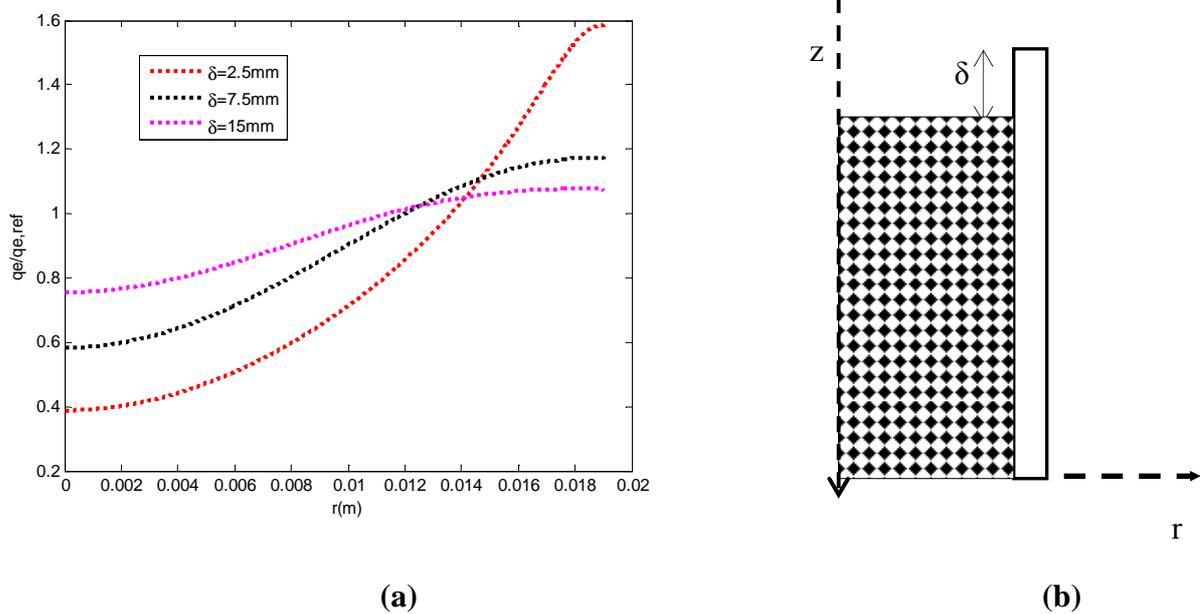


Figure 7: Répartition de flux d'évaporation adimensionnés à la surface de milieu poreux pour différents ciels δ (a), représentation schématique en coupe 2D axisymétrique de la mèche (b)

Intéressons-nous maintenant à l'effet de cette répartition de la densité de flux d'évaporation à l'interface d'une mèche homogène et hétérogène en fonction du contraste de perméabilité r_k , c'est-à-dire le rapport de perméabilité entre les deux milieux et du contraste de porosité r_p . Dans une première étape de cette étude nous effectuons une série de simulations en supposant que la porosité est constante ($r_p=1$) et en faisant varier r_k de 1 à 100. La deuxième série de simulations consiste à faire varier le contraste de porosité r_p de 1 à 1.5 tout en gardant r_k constant.

2.1. Influence de la répartition de la densité de flux d'évaporation pour un ciel $\delta=2.5\text{mm}$:

Au cours de cette partie nous souhaitons mettre en évidence l'effet de la répartition non uniforme de flux d'évaporation sur la localisation de la cristallisation d'un milieu hétérogène. Pour un ciel de 2.5 mm, la densité de flux d'évaporation est fortement non-uniforme et l'évaporation est nettement plus importante en périphérie de la mèche, ce qui induit un écoulement dans le milieu poreux qui a tendance à se diriger vers le bord, ce phénomène est observé pour les différents contrastes de perméabilité r_k . Le module de la vitesse change d'un milieu à un autre, les vitesses étant nettement plus élevées dans le milieu où le plus perméable.

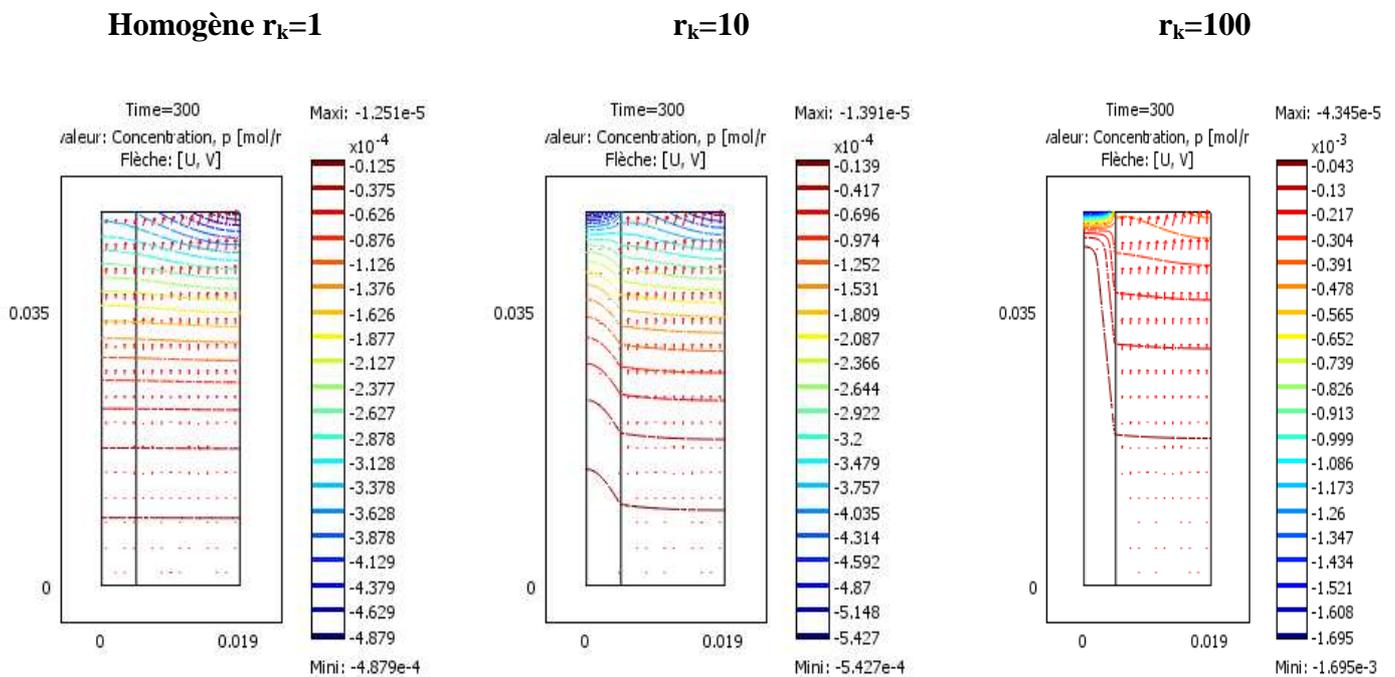


Figure 8: Champs de vitesse et lignes iso-pression au sein de la mèche pour différents contrastes de perméabilité r_k dans le cas du ciel $\delta=2.5\text{mm}$

Les résultats de nos simulations montrent que le dépôt de sel dans le cas d'un ciel $\delta=2.5\text{mm}$ est très influencé par la répartition du flux d'évaporation quelque soit le contraste de perméabilité. Ainsi, comme le montre les champs de fraction massique représentés sur la figure 9 le dépôt de sel est toujours attendu d'abord en périphérie de la mèche.

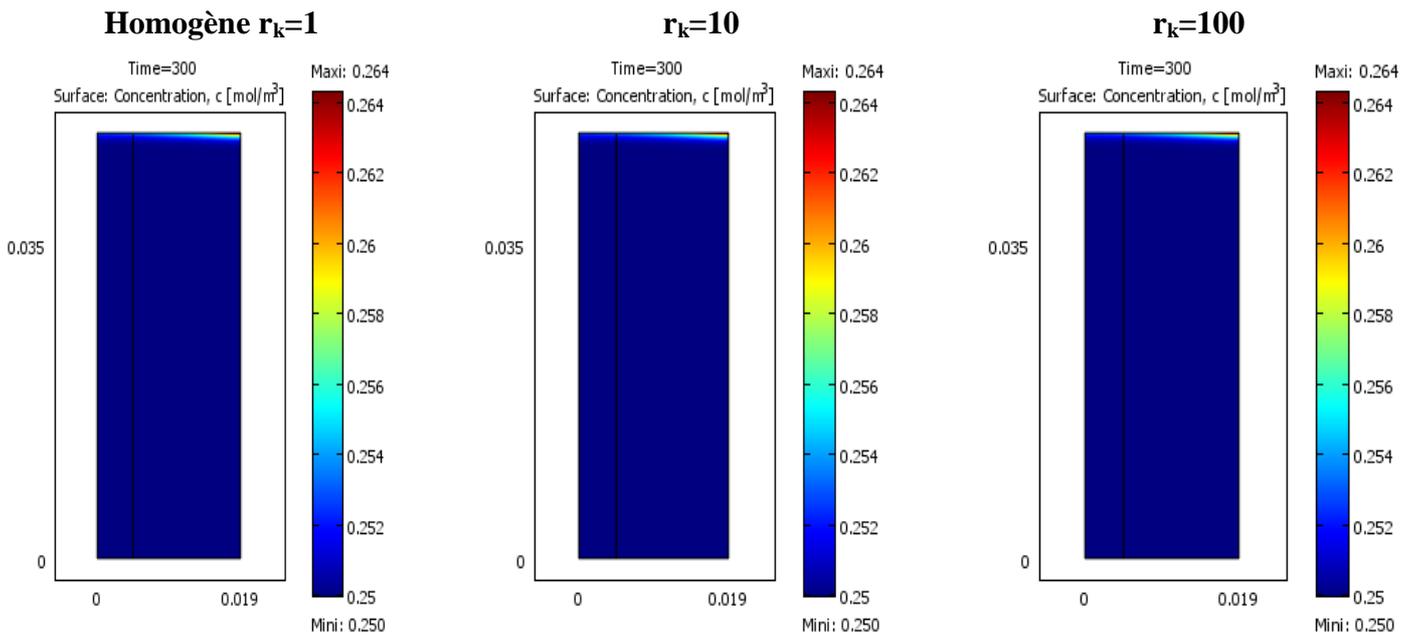


Figure 9: Champs de fraction massique de la mèche pour différents contrastes de perméabilité r_k dans le cas du ciel $\delta=2.5\text{mm}$, $t_{cris} = 900\text{s}$

En fait, comme cela est montré sur la figure 10, les profils de fraction massique à l'interface de la mèche homogène et de la mèche hétérogène pour différents contrastes de perméabilité $r_k=1, 10, 100$ au moment de la cristallisation coïncident. Ainsi l'effet de l'hétérogénéité de perméabilité est ici complètement masqué par l'effet de la répartition non-uniforme de la densité de flux d'évaporation à l'interface.

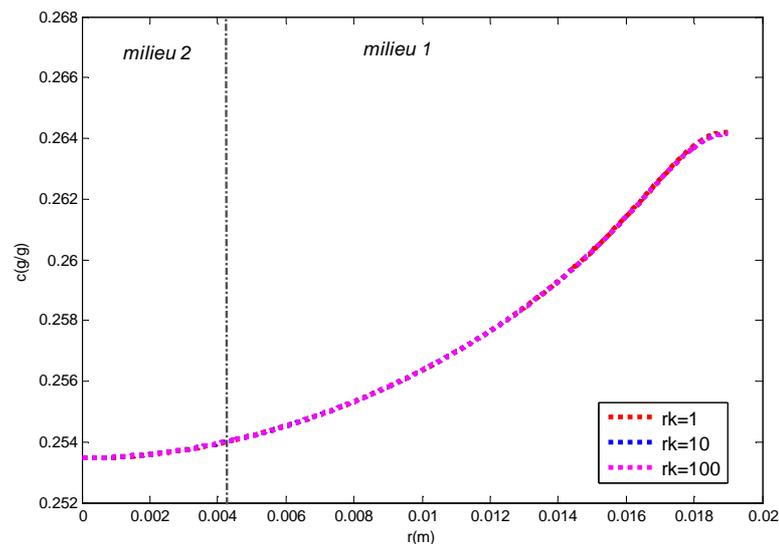


Figure 10: Profil de fraction massique à l'interface de la mèche pour différents contrastes de perméabilité r_k dans le cas du ciel $\delta=2.5\text{mm}$

Un autre paramètre peut influencer la localisation de la cristallisation à la surface d'un milieu hétérogène, le contraste de porosité r_p définie comme le rapport de porosité entre les deux milieux. Comme cela est illustré sur la figure 11, la variation spatiale de la porosité n'a aucun effet sur le champ de pression et sur la vitesse de Darcy (vitesse de filtration), si nous supposons la perméabilité constante. On peut observer sur la figure 11 l'effet de la répartition de la densité de flux d'évaporation à l'interface de la mèche sur la vitesse de l'écoulement. Celle-ci est plus importante vers les bords de la mèche.

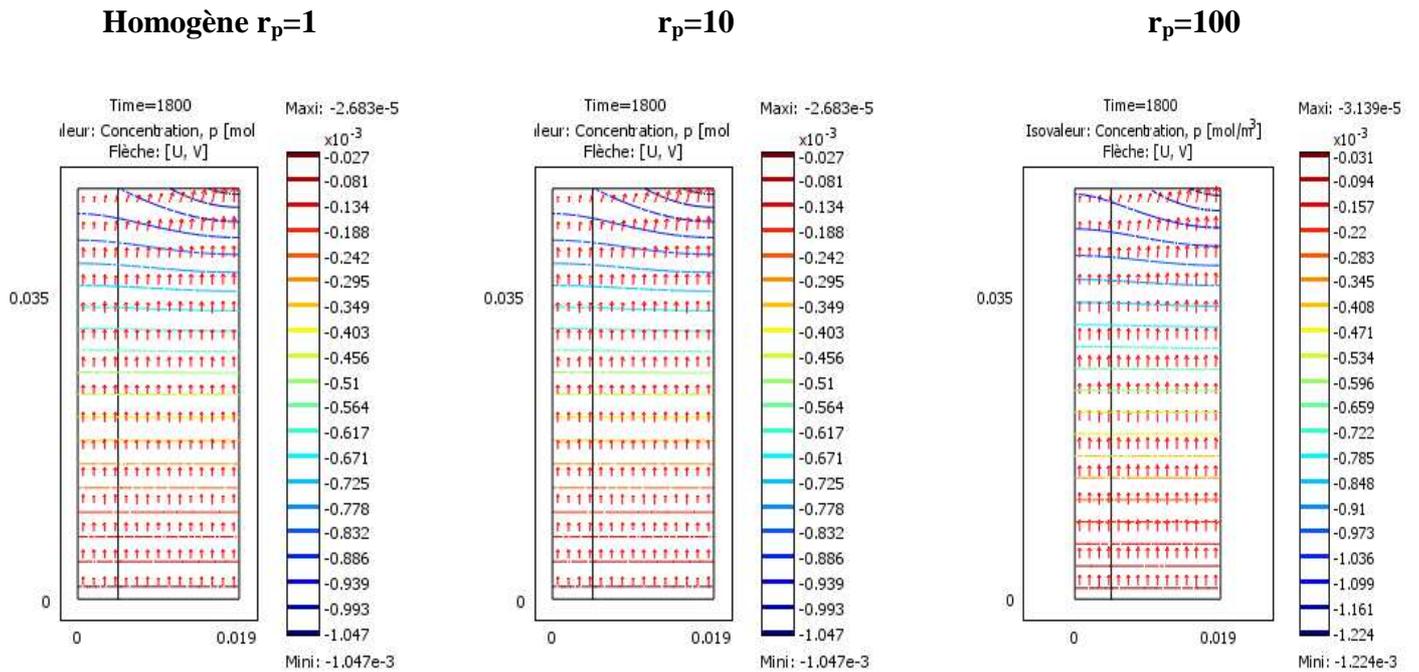


Figure 11: Champs de vitesse de Darcy et lignes iso-pression au sein de la mèche pour différents contrastes de porosité r_p dans le cas du ciel $\delta=2.5\text{mm}$

Le transport de sel au sein de la mèche est en fait influencé par la porosité du milieu via la vitesse interstitielle qui est inversement proportionnelle à la porosité. Cela est illustré sur la figure 12 et surtout sur la figure 13. On peut noter l'augmentation de la fraction massique à l'interface de la colonne centrale avec l'augmentation du désordre de porosité (figure 13). L'effet n'est cependant pas suffisant pour compenser l'effet du flux d'évaporation non-uniforme qui conduit ici à une fraction massique maximale en périphérie quelque soit le contraste de porosité testé.

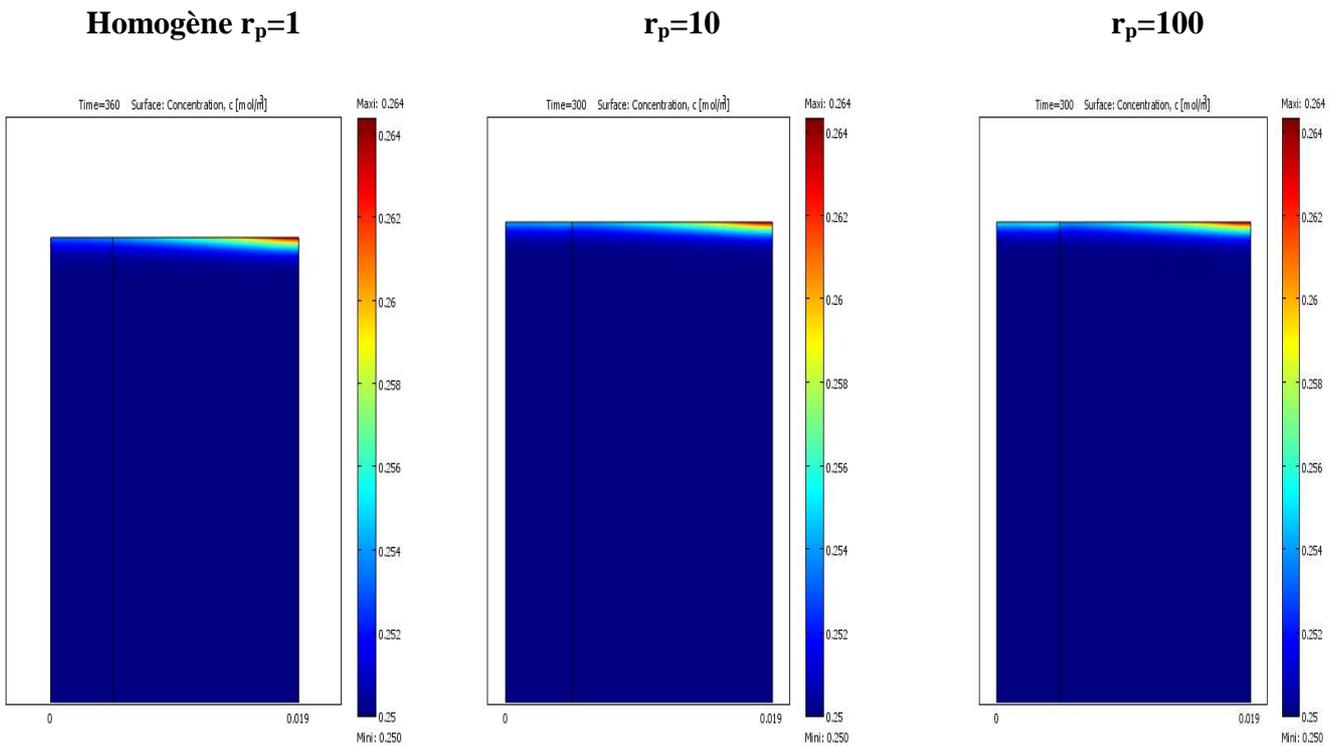


Figure 12: Champs de fraction massique de la mèche pour différents contrastes de porosité r_p et dans le cas du ciel $\delta=2.5\text{mm}$ $t_{\text{cris}}=290\text{s}$

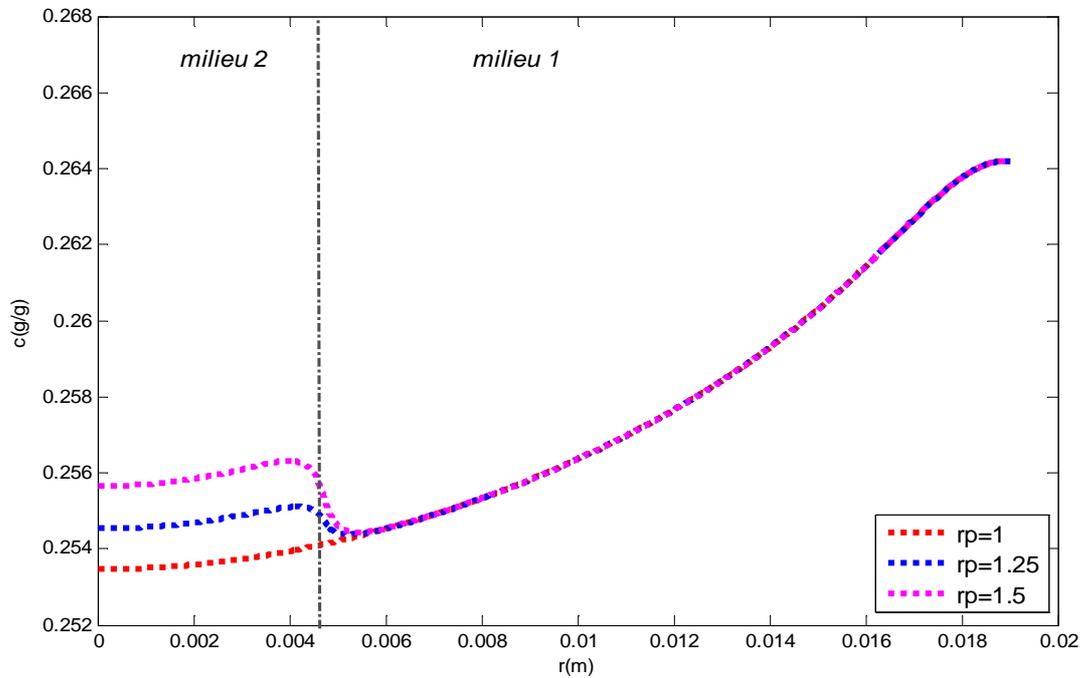


Figure 13: Profil de fraction massique à la surface de la mèche pour différents contrastes de porosité r_p dans le cas du ciel $\delta=2.5\text{mm}$

2.2. Influence de la répartition de la densité de flux d'évaporation pour un ciel

$\delta=7.5\text{mm}$:

Homogène $r_k=1$

$r_k=10$

$r_k=100$

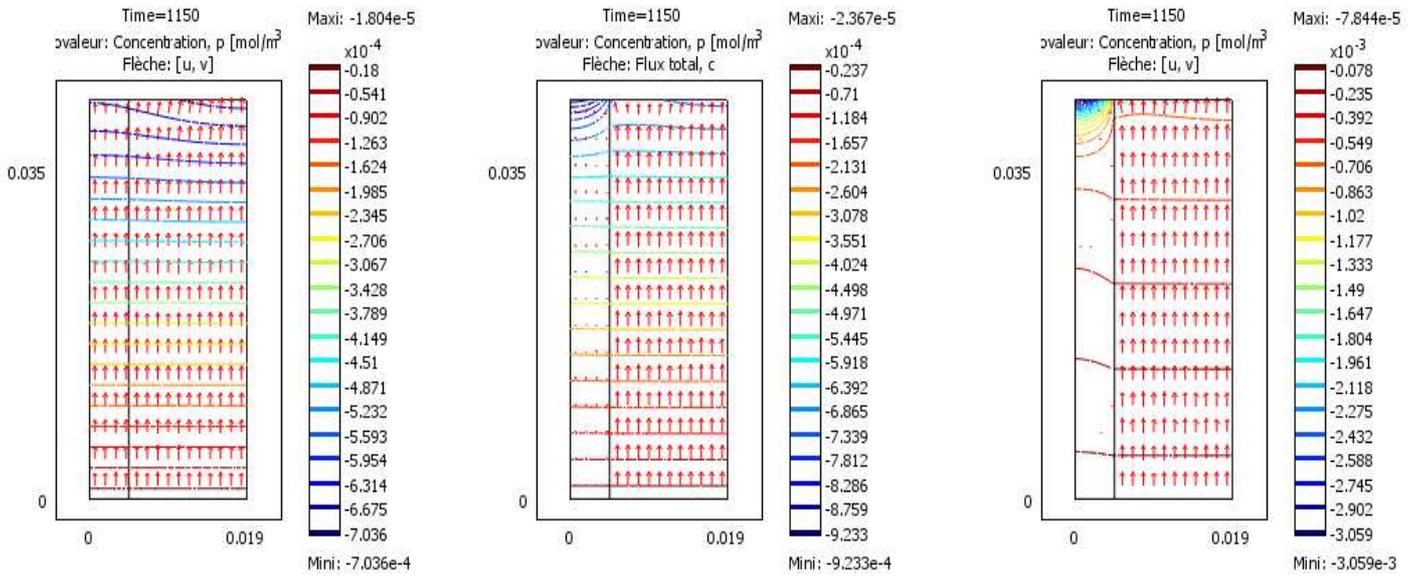


Figure 14: Champs de vitesse d'écoulement et lignes iso-pression au sein de la mèche pour différents contrastes de perméabilité r_k dans le cas du ciel $\delta=7.5\text{mm}$

Homogène $r_k=1$

$r_k=10$

$r_k=100$

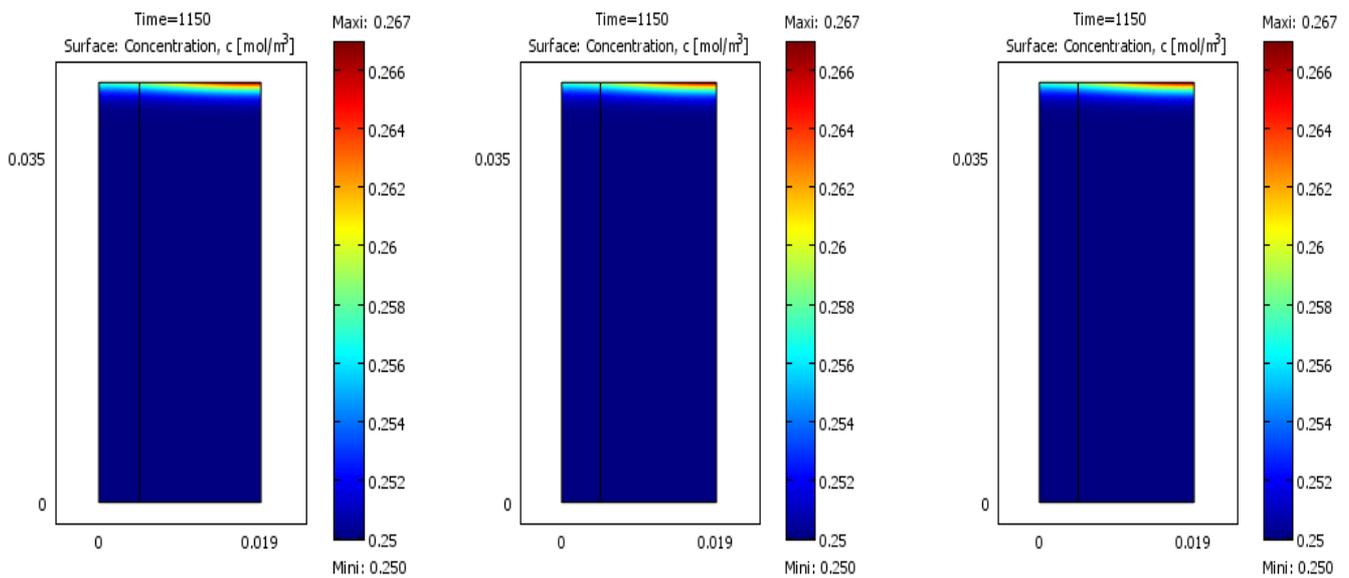


Figure 15: Champs de fraction massique à la surface de la mèche pour différents contrastes de perméabilité r_k dans le cas du ciel $\delta=7.5\text{mm}$ $t_{cris}=850\text{s}$

Pour un ciel de 7.5 mm, les résultats sont similaires au cas précédents dans le cas d'un contraste de perméabilité (la porosité étant maintenue uniforme spatialement). Le contraste de perméabilité a un effet marqué sur le champ de vitesse (figure 14), ce qui n'affecte pas cependant la distribution de la fraction massique à l'interface (figures 15 et 16). L'augmentation de la hauteur du ciel réduit cependant la plage de variation de la fraction massique à la surface (ce que montre la comparaison des figures 10 et 16).

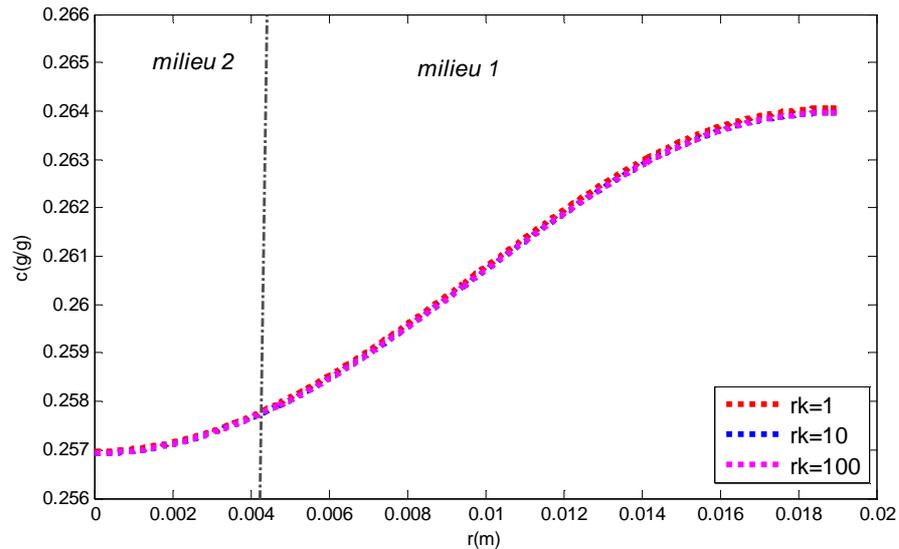


Figure 16: Profil de fraction massique à la surface de la mèche pour différents contrastes de perméabilité r_k dans le cas du ciel $\delta=7.5$ mm

L'influence du contraste de porosité r_p sur la localisation de la cristallisation pour le cas du ciel $\delta=7.5$ mm est montrée sur les figures 17.

Nous retrouvons les mêmes tendances que pour le ciel de 2.5 mm, l'effet de la variation de porosité étant cependant plus marqué, ce qui est attendu puisque la variation du flux d'évaporation est moindre à la surface.

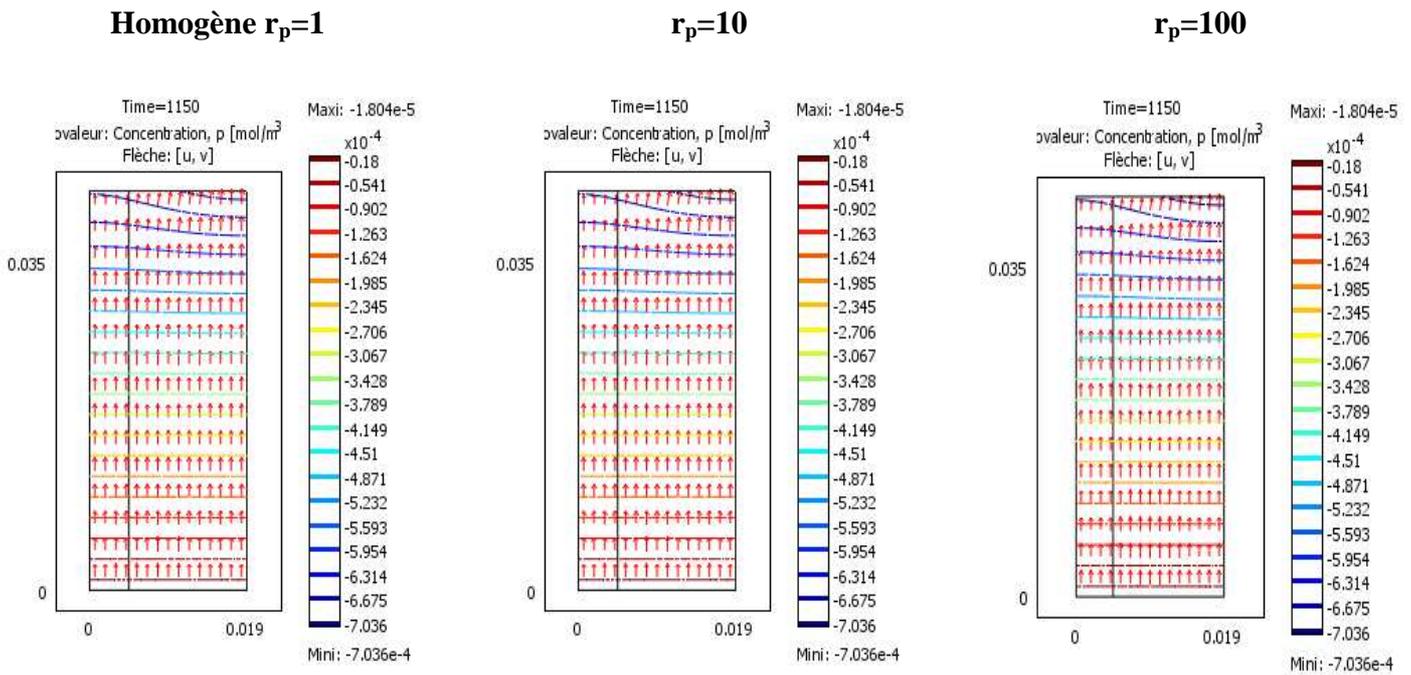


Figure 17: Champs de vitesse de Darcy et lignes iso-pression au sein de la mèche pour différents contrastes de perméabilité r_p dans le cas du ciel $\delta=7.5\text{mm}$.

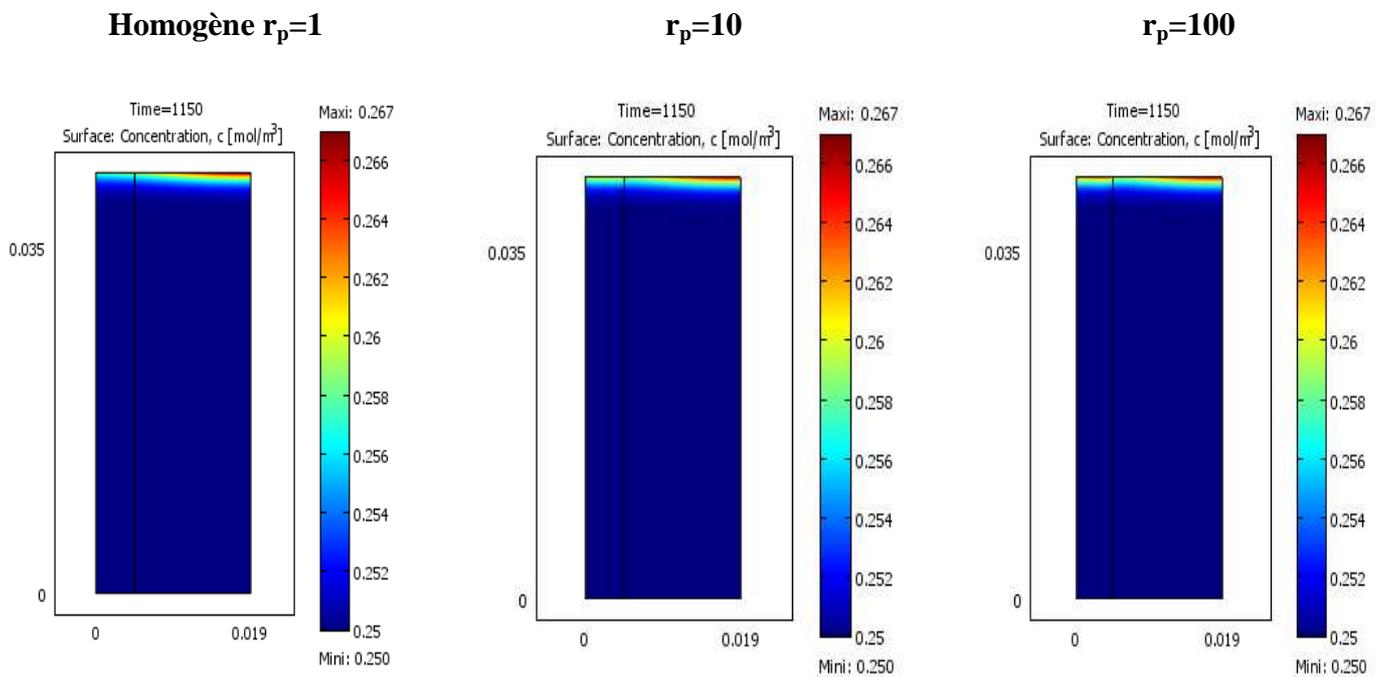


Figure 18: Champs de fraction massique de la mèche pour différents contrastes de porosité r_p dans le cas du ciel $\delta=7.5\text{mm}$

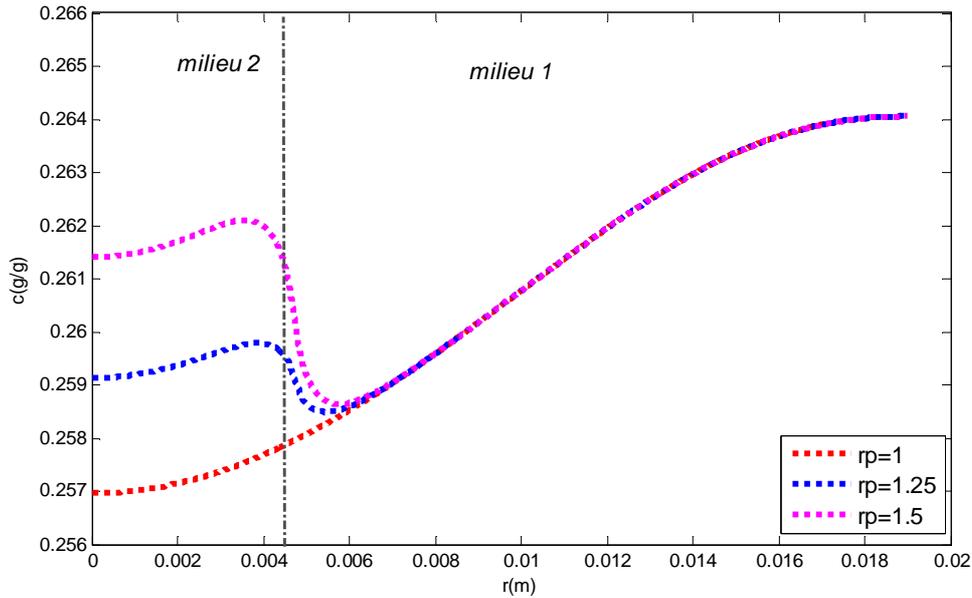


Figure 19: Profil de fraction massique à l'interface de la mèche pour différents contrastes de porosité r_p dans le cas du ciel $\delta=7.5\text{mm}$

On peut noter (sur la figure 19) un effet plus marqué du contraste de porosité sur la répartition du sel par rapport au cas du ciel de 2.5 mm, ce qui était attendu étant donné que le flux d'évaporation varie moins le long de la surface. L'augmentation du ciel réduit la gamme de variation de la fraction massique à la surface par rapport au cas du ciel de 2.5 mm.

2.3. Influence de la répartition de la densité de flux d'évaporation pour un ciel $\delta=15\text{mm}$:

Les résultats pour le ciel de 15 mm qui est le cas parmi les trois ciels considérés où la distribution du flux d'évaporation est la plus uniforme confirment les tendances précédentes. Le contraste de perméabilité n'a pas d'effet sur la répartition des ions (figure 22) tandis que le contraste de porosité est un paramètre sensible (figure 25). La gamme de variation de la fraction massique à la surface s'amenuise encore.

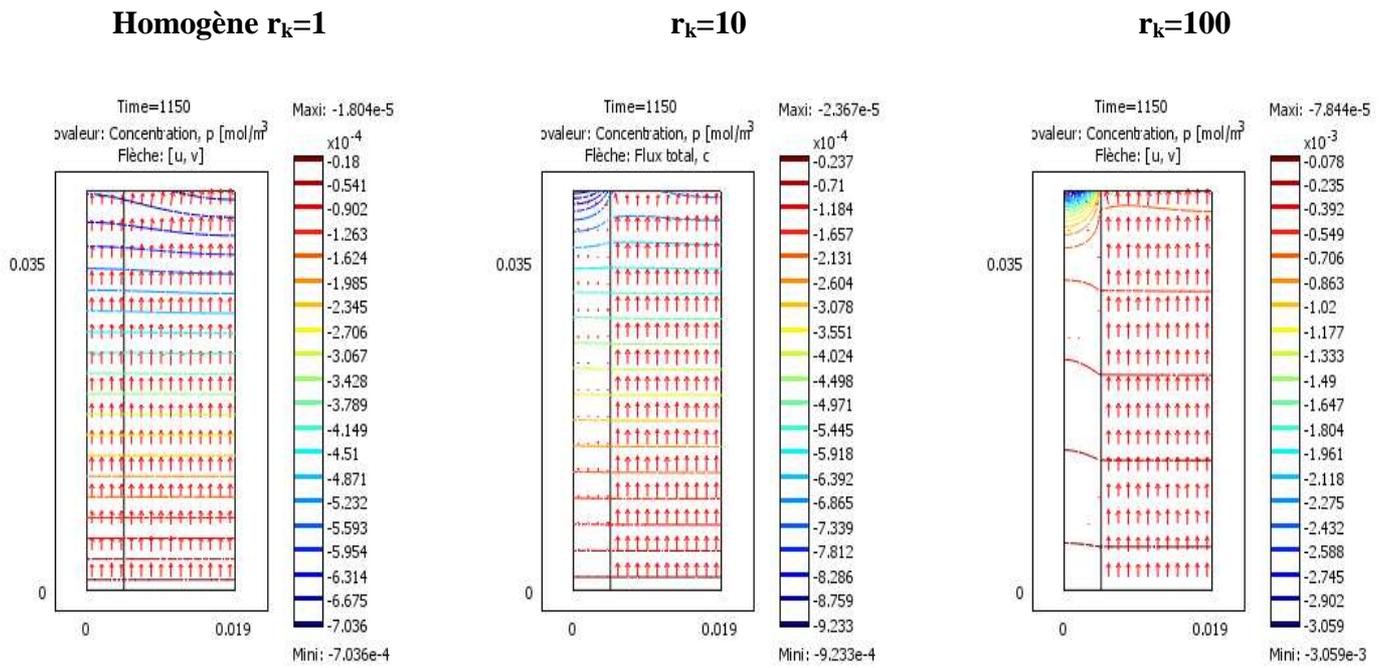


Figure 20: Champs de vitesse de Darcy et lignes iso-pression au sein de la mèche pour différents contrastes de perméabilité r_k dans le cas du ciel $\delta=15\text{mm}$

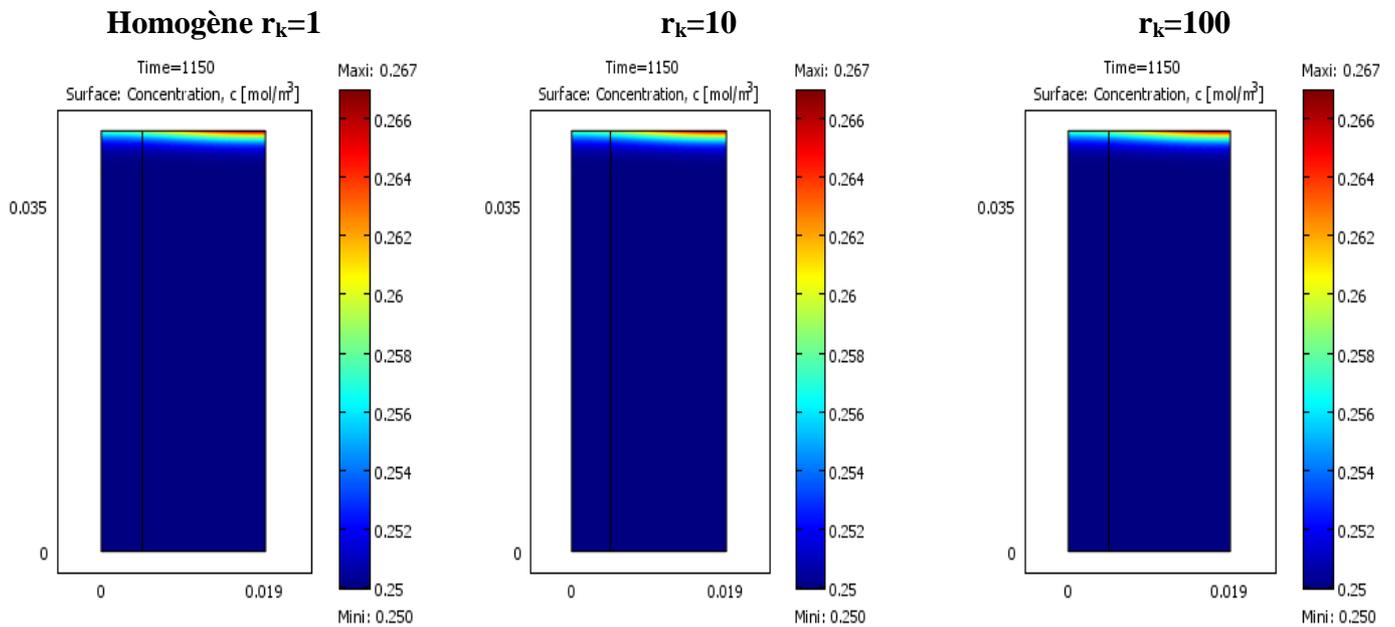


Figure 21: Champs de fraction massique de la mèche pour différents contrastes de perméabilité r_k dans le cas du ciel $\delta=15\text{mm}$. $t_{cris} = 1150\text{s}$

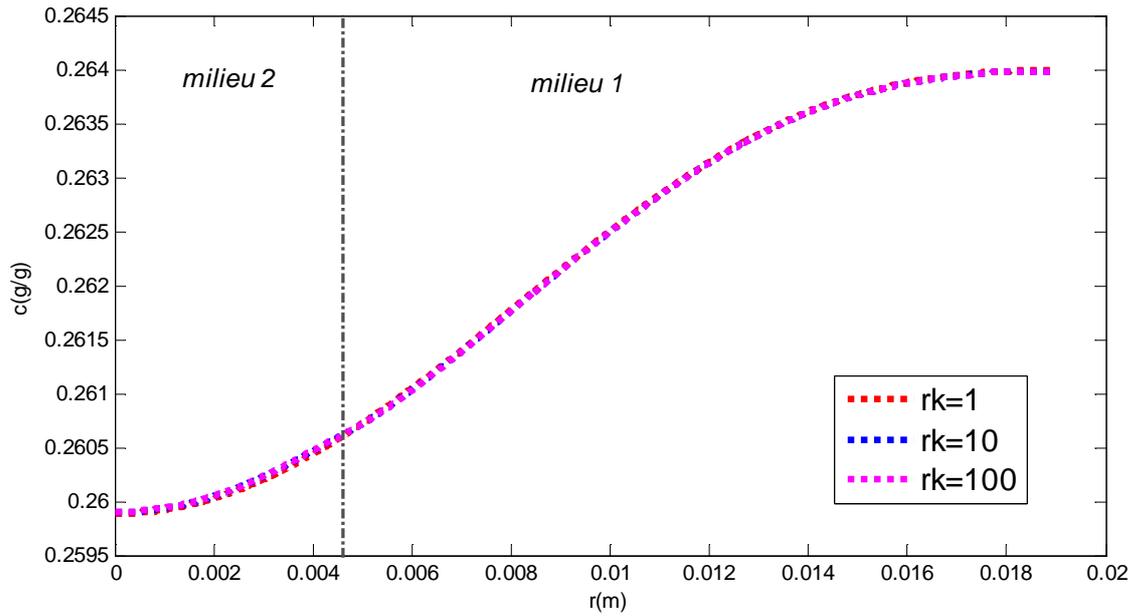


Figure 22: Profil de fraction massique à la surface de la mèche pour différents contrastes de perméabilité r_k dans le cas du ciel $\delta=15\text{mm}$

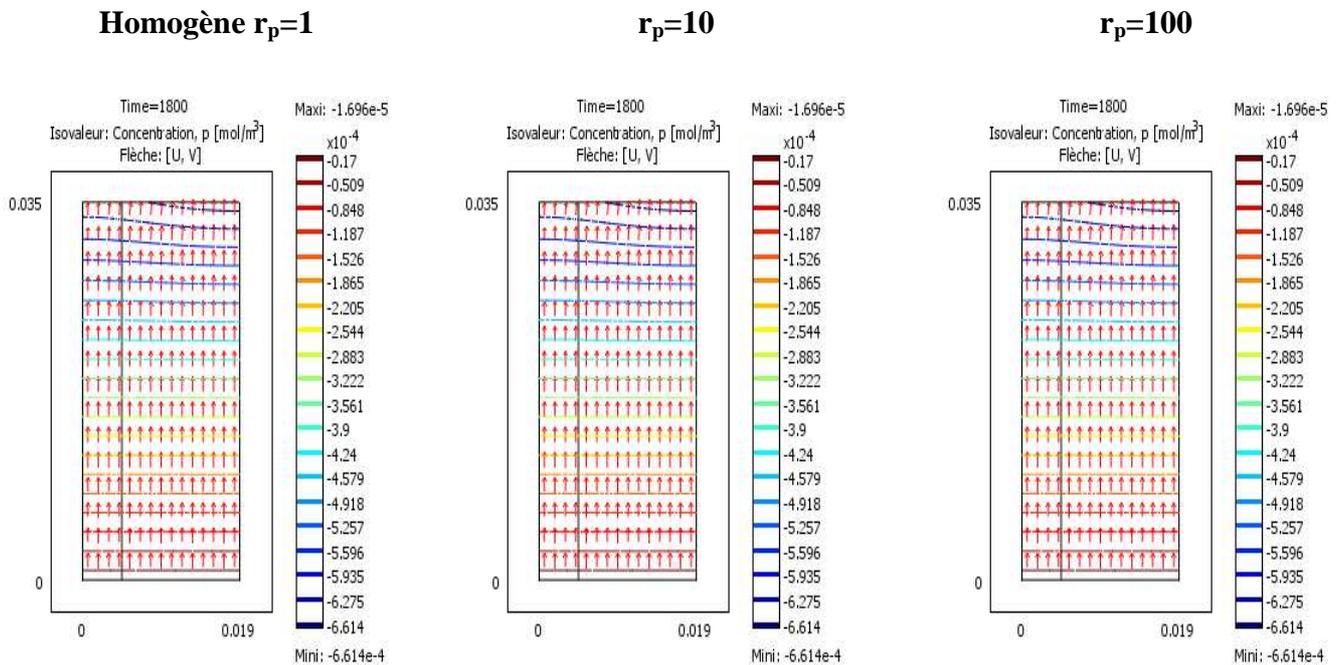


Figure 23: Champs de vitesse et lignes iso-pression au sein de la mèche pour différents contrastes de porosité r_p dans le cas du ciel $\delta=15\text{mm}$

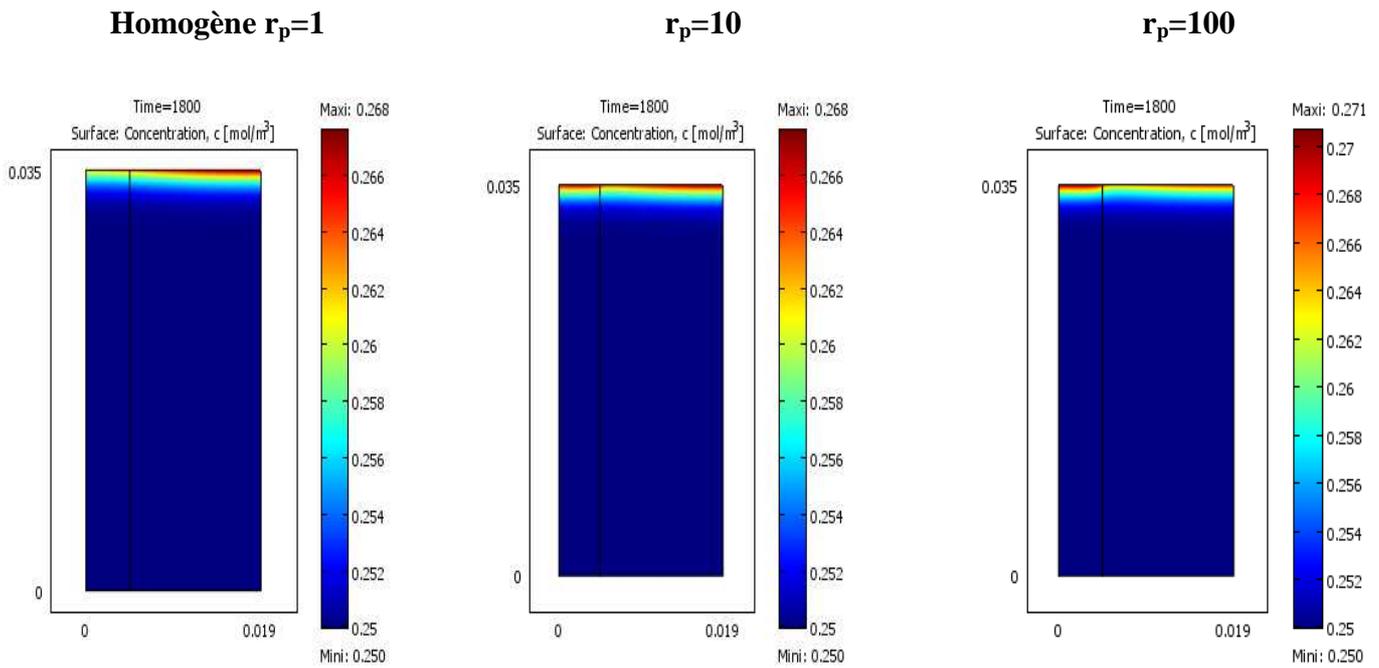


Figure 24: Champs de fraction massique au sein de la mèche pour différents contrastes de porosité r_p dans le cas du ciel $\delta=15\text{mm}$

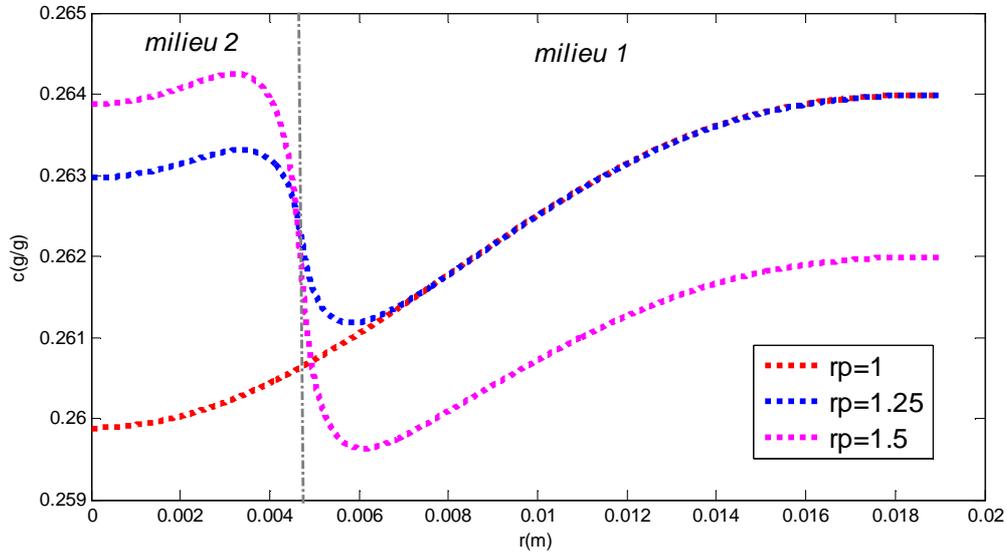


Figure 25: Profil de fraction massique à l'interface de la mèche pour différents contrastes de porosité r_p dans le cas du ciel $\delta=15\text{mm}$

Même si la tendance illustrée sur la Figure 25 va dans le bons sens puisque la fraction massique est plus forte au centre qu'en périphérie pour un contraste de porosité

suffisant, ces résultats ne permettent pas d'expliquer les résultats expérimentaux. En effet l'expérience correspond à des valeurs de désordres respectivement égales à $r_p=1.07$ et $r_k=14$ et de telles valeurs ne permettent pas de trouver que la fraction massique de saturation est atteinte d'abord au centre et non pas au périphérie.

On peut invoquer différents effets pour aller plus loin dans l'analyse et tenter de comprendre le résultat expérimental pour le ciel de 15 mm (le cas des autres ciels est plus compliqué car il demande a priori de prendre en compte dans les simulations la phase de croissance des efflorescences) :

- un effet de sursaturation, c'est-à-dire le fait que la cristallisation ne se produit pas à la limite de solubilité mais pour une fraction massique plus élevée. Il est en effet maintenant acquis que la cristallisation ne se produit pas forcément à la fraction massique marquant la solubilité mais à une fraction massique plus élevée.
- l'effet de la variation de la porosité près de la paroi. Ce point est discuté plus en détail dans le chapitre 3. En bref, la porosité d'un empilement est plus grande dans la région adjacente à la paroi sur une distance qui est de l'ordre de 1 à 2 diamètres de bille. Comme on le verra au chapitre 3, il est proposé de prendre en compte cet effet via une variation de la porosité de la forme,

$$\varepsilon(r_c - r) = \varepsilon_0 \left(1 + a \exp \left(\beta \frac{(r_c - r)}{d} \right) \right) \quad (9)$$

où ε_0 est la porosité loin de la paroi (située en $r = r_c$), d le diamètre des billes et β sont deux facteurs numériques. Les valeurs proposées dans (K. Vafai, 1984) sont $a=0.98$ et $\beta=-2$. Dans le cas de l'analyse d'expériences de séchage (voir le Chapitre 3), il nous a paru plus cohérent de prendre pour a la valeur $a=0.1$ tout en gardant $\beta=-2$. En conséquence, les deux valeurs de a 0.1 et 0.98 sont testées dans ce qui suit.

- l'effet de la nature discrète de la surface, c'est à dire partialement solide – partiellement occupée par du liquide (= ménisques à l'entrée des pores à la surface), qui peut conduire à une surévaluation du flux d'évaporation à partir de l'approche continue (Veran-Tissoires et al. 2012b)).

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous nous intéressons à la possible influence des deux premiers effets.

3. Etude numérique du cas de la mèche hétérogène pour les conditions de l'expérience :

3.1 Cas d'un flux d'évaporation non uniforme à la surface

Comme le rappelle la figure 29, l'expérience dans le cas du ciel 15mm avec la mèche hétérogène conduit à une cristallisation de surface se produisant au centre de la mèche, c'est-à-dire à la surface du milieu le moins perméable et le moins poreux.



t=60h



t=88h30min

Figure 29 : Photographie de la croissance des efflorescences de la mèche hétérogène pour le cas du ciel de 15 mm.

Les résultats de simulations sont résumés sur les figures 30 et 31. Ces simulations ont été effectuées pour deux niveaux de sursaturations ($C_{cris}/C_{sat}=1$, figure 30 et $C_{cris}/C_{sat}=2$, figure 31) où C_{sat} est la concentration de saturation pour NaCl $C_{sat}=26.4\%$ et C_{cris} la concentration quand commence la cristallisation et le rapport de perméabilité de l'expérience $r_k = 14$. Le choix $C_{cris}/C_{sat}=2$ est cohérent comme on le verra avec l'analyse de expériences de séchage présentée dans le chapitre 3. Deux rapports de porosité ont été considérés : $r_p = 1.06$ (qui correspond a priori aux données de l'expérience) et $r_p = 1.2$ (ce qui correspond par exemple à une porosité de 0.36 dans le

milieu fin et de 0.43 dans le milieu grossier, donc parfaitement possible vu les incertitudes sur les porosités des matériaux en place).

Enfin, les simulations ont été faites pour trois conditions concernant la variation de porosité du milieu grossier près de la paroi du cylindre creux contenant le système ($a = 0, 0.1$ et 0.98 , équation. (9), Ce qui correspond à une augmentation maximum de porosité près de la paroi de 0% (pas de variation près de la paroi), 10% et 98 % respectivement).

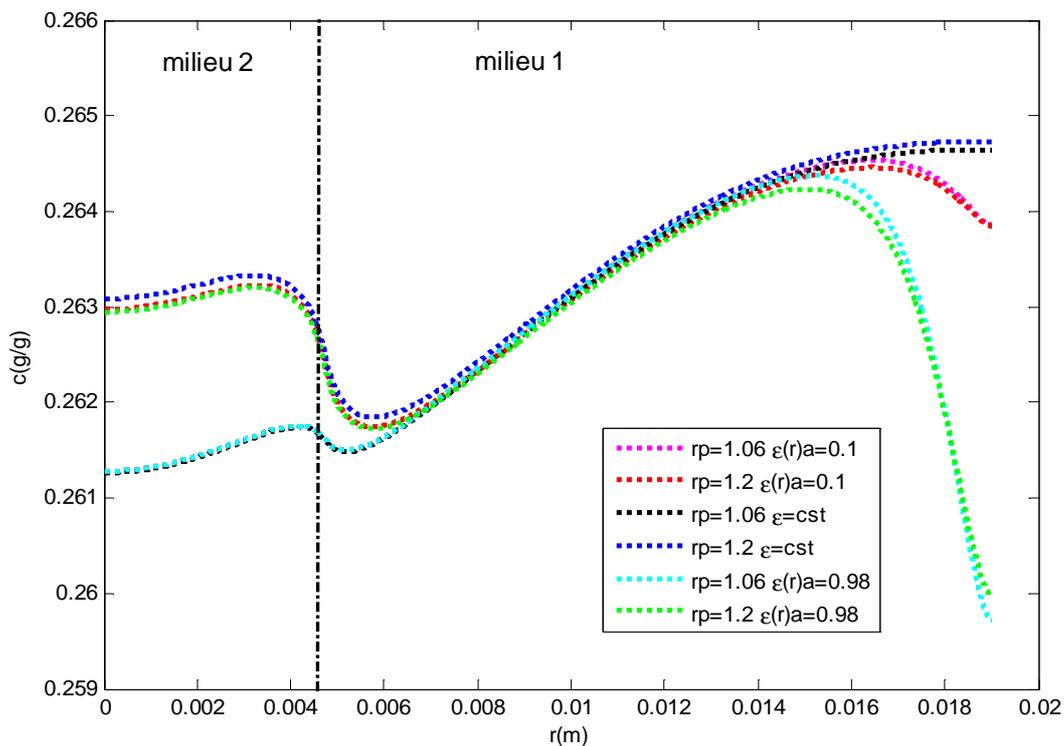


Figure 30 : Simulation de la variation de la fraction massique à la surface au moment de la cristallisation en supposant une très faible sursaturation ($C_{cris} \approx C_{sat}$) pour le cas du ciel de 15 mm.

L'examen des figures 30 et 31 révèle plusieurs points intéressants :

- Comme le montre la figure 30, l'effet de variation de porosité à la paroi a peu d'influence sur la localisation de la première cristallisation si on considère que la sursaturation est négligeable ($C_{cris} = C_{sat}$). On peut noter cependant un décalage du maximum en fraction massique vers le centre à environ deux tailles de billes de la paroi

quand cet effet est pris en compte. Ceci s'explique par la diminution de la vitesse interstitielle quand on augmente la porosité pour un flux d'évaporation donné. D'après ces simulations et contrairement à l'expérience, la fraction massique de cristallisation n'est pas atteinte à la surface du milieu central plus fin mais en périphérie à la surface du milieu poreux grossier.

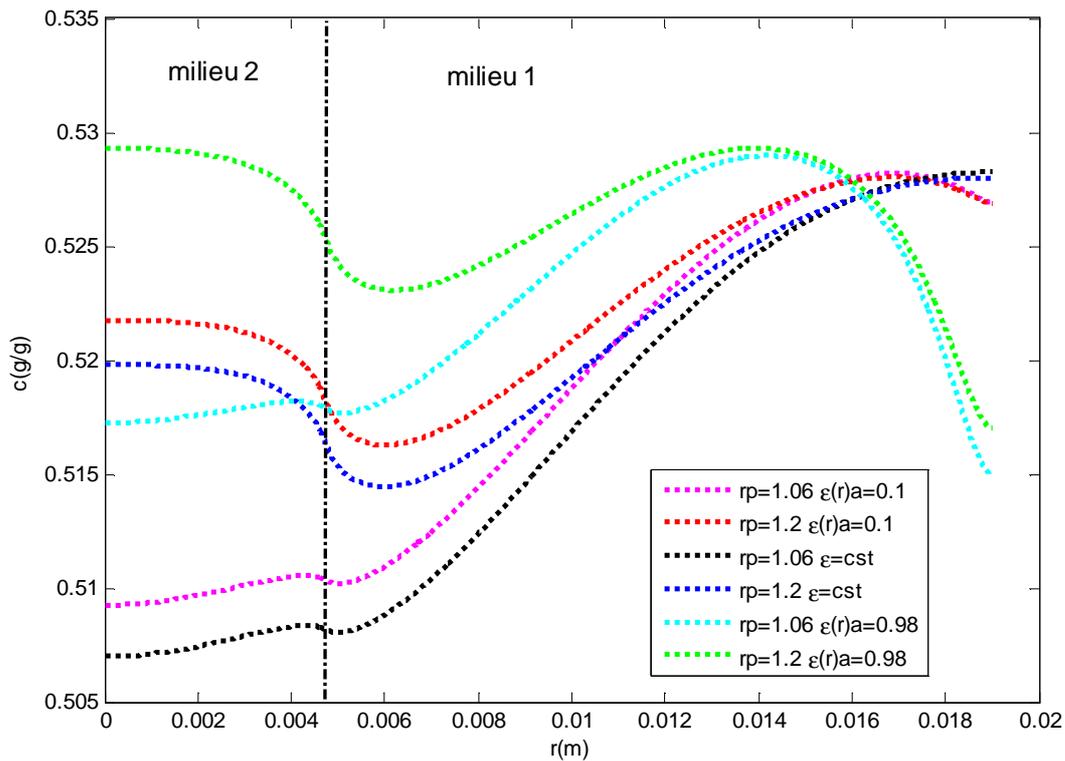


Figure 31 : Simulation de la variation de la fraction massique à la surface au moment de la cristallisation en supposant une sursaturation de 2 ($C_{cris} \approx 2C_{sat}$) pour le cas du ciel de 15 mm.

La prise en compte de la sursaturation (égale à 2 pour les résultats montrés sur la figure 2.31) a un effet notable et intéressant lorsqu'elle est combinée à la prise en compte de l'effet de paroi sur la porosité. Ainsi si on suppose un contraste de porosité de 1.2 entre les deux milieux et une augmentation de la porosité de 98% près de la paroi selon l'équation (9), la fraction massique au centre devient comparable à la fraction massique en ions en périphérie. Si on considère alors que le flux d'évaporation est légèrement surestimé à la surface du milieu grossier par l'approche continue compte tenu de son caractère très grossier (billes de 1mm), on voit qu'il devient possible d'obtenir la

fraction massique de cristallisation d'abord au centre de l'échantillon conformément à l'expérience. Bien sur cela fait pas mal de « si » mais on peut noter comme on le verra au chapitre 3 que les prises en compte d'une sursaturation marquée et de l'effet de paroi sur la porosité sont également des éléments clés dans l'interprétation d'expériences de séchage d'empilements de billes. Donc même s'il faudrait sans doute documenter de façon plus précise la distribution du flux et la distribution de porosité dans l'expérience pour confirmer les tendances illustrées sur la figure 31, on peut noter ici une forte cohérence quant à l'effet de la variation de porosité près de la paroi et de la sursaturation entre les résultats présentés dans ce chapitre et ceux à venir du chapitre 3.

3.2 Cas d'un flux d'évaporation uniforme à la surface

Pour finir ce chapitre, il est intéressant d'examiner la distribution des ions à la surface au moment de la cristallisation, si on suppose le flux d'évaporation uniforme à la surface.

Comme on peut le voir sur la Figure 32, une porosité plus faible ou une perméabilité plus faible dans le milieu fin (colonne centrale) suffisent alors pour obtenir la localisation de la fraction massique maximale en ions à la surface du milieu fin conformément à l'expérience. Cette figure indique aussi que pour les conditions de l'expérience le contraste de porosité a un effet nettement plus important que le contraste de perméabilité.

Ceci constitue une motivation pour examiner plus en détails l'impact des variations spatiales de porosité et de perméabilité sur la localisation de la cristallisation. Cette étude fait l'objet du chapitre 2 qui suit.

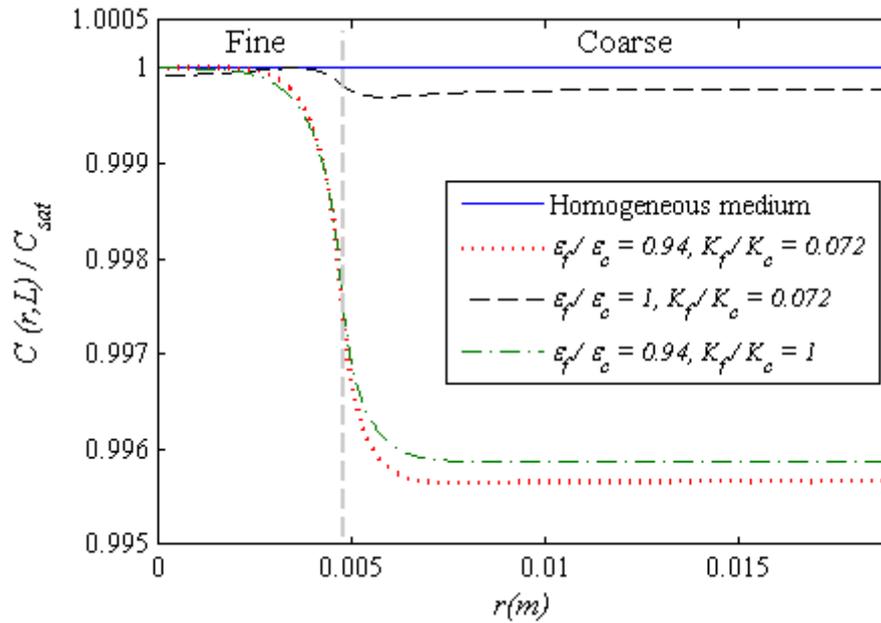


Figure 32 : Simulation de la variation de la fraction massique à la surface au moment de la cristallisation en supposant une sursaturation de 1 ($C_{cris} \approx C_{sat}$) pour le cas du ciel de 15 mm en supposant le flux d'évaporation uniforme à la surface (figure tirée de (Veran-Tissoires et al. 2012b)).

IV. Conclusions

Dans ce chapitre nous avons discuté une situation simple mettant en évidence l'importance des hétérogénéités à grande échelle, c'est-à-dire des variations spatiales de porosité et de perméabilité, sur la localisation des efflorescences à la surface d'un milieu poreux pour la situation d'évaporation de mèche.

Même si cela n'a pas été analysé en détails, la présence de l'hétérogénéité a tout d'abord pour effet de diminuer le temps d'apparition des premiers cristaux.

L'analyse des expériences à partir de simulations numériques du champ de concentration des ions dans le milieu poreux n'a pas permis d'arriver à une explication complètement convaincante de la localisation des efflorescences à la surface du milieu central plus fin. Une étude récente (Veran-Tissoires et Prat 2013) suggère qu'il faudrait en fait pour cela passer par une approche discrète (simulations sur réseau de pores). L'approche continue utilisée dans ce chapitre n'est pas suffisamment précise. Cependant, l'étude met en évidence l'influence de deux effets, la sursaturation et l'effet de variation de la porosité près de la paroi.

Comme on le verra ces deux effets jouent aussi un rôle crucial dans l'analyse d'expériences de séchage présentée au chapitre 3.

Compte tenu de son importance, l'impact des hétérogénéités macroscopiques sur la localisation des premiers cristaux à la surface du milieu poreux est étudié plus en détails dans le chapitre qui suit.

EVAPORATION FROM A POROUS MEDIUM CONTAINING A DISSOLVED SALT. INFLUENCE OF HETEROGENEITIES AT DARCY' SCALE ON THE DISTRIBUTION OF IONS AT THE EVAPORATIVE SURFACE AT WICKING SITUATION.

F.Hidri^{1,2}, M. Prat¹, R.Bouhlila²

¹INPT, UPS, IMFT (Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse), Université de Toulouse, Allée Camille Soula, F-31400 Toulouse, France and CNRS, IMFT, F-31400 Toulouse, France

²LMHE- Laboratoire de Modélisation en Hydraulique et Environnement
ENIT - Ecole Nationale d'Ingénieurs de Tunis
BP 37, 1002 Tunis Le Belvédère, Tunisie

Abstract

Evaporation of saline solutions from a porous medium often leads to the precipitation of salt at the surface of the porous medium. It is commonly observed that the crystallized salt does not form everywhere at the porous medium surface but only at some specific locations. This is interpreted as the signature of spatial fluctuations in the salt concentration at the surface of the porous medium prior to the onset of crystallization. We explore numerically the link between the salt distribution at the surface and the porous medium heterogeneities considering short range correlated porosity and permeability Gaussian fields. Two basic evaporation situations are considered, namely drying and wicking. The results reveal a persistent correlation between the surface heterogeneities and the salt concentration distribution at the surface over the range of tested Peclet numbers. This is explained by the particular structure of the salt concentration distribution within the porous domain, which is characterized by a zone of high concentration gradient near the evaporative surface.

Key words: drying, wicking, ions transport, crystallization, numerical simulations.

Chapter 2:

Evaporation from a porous medium containing a dissolved salt and influence of heterogeneities at Darcy scale on the distribution of ions at the evaporation surface at wicking situation

I. Introduction

Evaporation of water from porous media is an important topic in relation with many aspects of water management, global water cycle, soil and groundwater salinization, agriculture, and other environmental issues. The topic has stimulated a significant amount of work and the interested reader can refer to recent and less recent reviews for a survey of main advances, e.g. (Prat 2002, 2011), (Nachshon et al. 2011a, 2011b), (Review Vadose Or).

As pointed out in (Nachshon et al. 2011a), the presence of dissolved salts is common under natural conditions and this leads to the study of saline evaporation. Although less studied than evaporation of pure water, saline evaporation has been the subject of several interesting studies in relation with different applications such as soil physics (Nachshon et al. 2011a), salt weathering issues (Scherer 2004) or CO₂ geological storage in saline aquifers (Pruess and Muller 2009). A nice review of main works is provided again in (Nachshon et al. 2011a) and therefore will not be repeated here. As discussed in (Nachshon et al. 2011a, 2011b), (Veran-Tissoires et al. 2012a, 2012b), (Eloukabi et al. 2013) and (Hidri et al. 2013), the analysis of saline evaporation is significantly more difficult than evaporation of a pure liquid because of the salt crystallisation phenomena. Two types of crystallisation structures are usually distinguished in this context: efflorescence when the salt crystallises at the surface of the porous medium and subflorescence when the salt crystallizes within the matrix. It is often considered that the formation of crystallized salt structures has a detrimental effect on evaporation, e.g. (Nachshon et al. 2011a), that is can block or severely limit the

evaporation compared to the situation for pure water or to the situation prior to the formation of efflorescence. As reported in (Sghaier and Prat 2009) or (Eloukabi et al. 2013), the situation is however subtler. Under some circumstances (coarse porous media and / or low evaporation rates), the efflorescence formation does not block evaporation. On the contrary, the formation of efflorescence can even enhance the evaporation rate. This has to do with the porous nature of efflorescence and this is explained in some details in (Sghaier and Prat 2009) or (Eloukabi et al. 2013).

Another frequently observed phenomenon is that the efflorescence structures do not form everywhere at the surface of the porous medium but at some locations. This will be illustrated in section 4. The main factors controlling the localization of efflorescence incipient spots have been identified (Veran-Tissoires et al. 2012a, 2012b) (Veran-Tissoires and Prat, 2013). These are the evaporation flux distribution at the surface (efflorescence tends to form first in the regions of high evaporation), the Darcy's scale structural heterogeneities (namely the porosity and/or permeability spatial variations), the pore network scale heterogeneities (pore and throat size spatial fluctuations) which induce fluctuations in the velocity field at the pore network scale and in turn spatial fluctuations in the salt concentration field in the porous medium and at the surface. In fact all these factors lead to spatial variations in the salt concentration field at the surface of the porous medium. Since crystallisation is assumed to occur when the salt concentration reaches a critical concentration, referred to as the crystallisation concentration, the efflorescence incipient spots must correspond to salt concentration maxima at the surface of porous medium. This simple idea is confirmed by the results reported in (Veran-Tissoires et al. 2012a, 2012b, 2013). The results reported in (Veran-Tissoires et al. 2012b) also indicate that the position of the concentration maxima for a spatially uniform evaporation flux at the surface is quite sensitive to the Darcy' scale heterogeneities. Since natural porous media are inherently heterogeneous, it is therefore important to assess the effect of Darcy scale heterogeneity in more depth. This is the objective of the present study. We concentrate on the problem of the salt concentration distribution at the surface prior to any significant development of efflorescence. Since the focus is on the effect of Darcy scale heterogeneities the evaporation flux is supposed spatially uniform at the surface.

The Darcy scale heterogeneity considered in (Veran-Tissoires et al. 2012b) was a simple column containing a radially symmetric fine textured inclusion in the middle in a

background of a coarser porous medium. In the present numerical study, we consider more complex Darcy scale heterogeneities generated numerically, namely short range correlated Gaussian random fields. We consider both isotropic random fields and highly anisotropic random fields corresponding to vertical layering. Note that horizontal layering does not lead to spatial fluctuations in the concentration fields at the surface when the evaporation flux is uniform and the study performed within the framework of the continuum approach to porous media (fluctuations appears when the problem is considered at the pore network scale). For this reason, horizontal layering is not considered in this study.

This study is organized as follows. Two basic evaporation situations are considered, namely evaporation-wicking and drying. The two situations are described in section 2. However, only the evaporation-wicking situation is dealt with in the present chapter. The drying situation is addressed in chapter 4.

II. The two reference evaporation situations:

As mentioned before and sketched in figure 1, two main evaporation situations are considered: evaporation / wicking and drying.

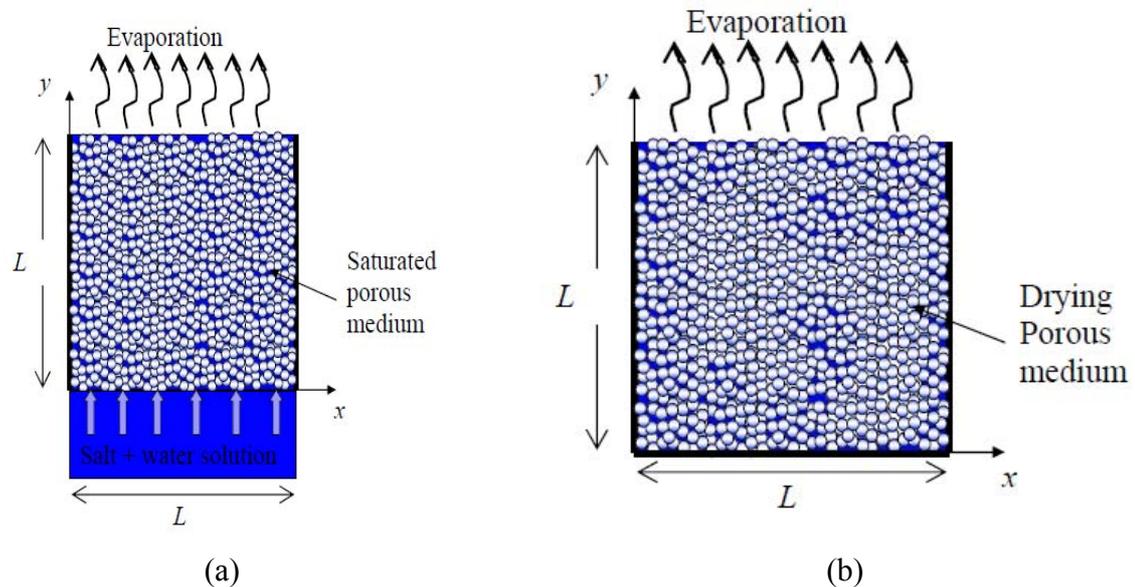


Figure 1: Schematic of the two evaporation situations considered in the present study: (a) evaporation / wicking and in the companion paper (Hidri et al. 2013) (b) drying.

In the evaporation-wicking situation, e.g. (Puyate et al. 1998), (Puyate & Lawrence 1998, 1999), (Nachshon et al. 2011b), (Veran-Tissoires et al., 2012a, 2012b), the sample is in contact at its bottom with an aqueous solution. The liquid is drawn into

the pores by capillary suction. There is a permanent supply of solution and therefore a steady-state can possibly be reached when the flow rate of liquid sucked into the medium by capillary action exactly balances the evaporation rate. The medium can be fully saturated by the solution when the capillary action is sufficiently strong or an internal evaporation front can exist when the capillary action is not sufficient to maintain the medium fully saturated. In this section the situation with a stabilized internal evaporation front is not considered. The medium is therefore assumed fully saturated by the solution. In drying, e.g. (Huinink et al. 2002), (Guglielmini et al. 2008), (Sghaier et al. 2007), (Nachshon et al. 2011a), (Eloukabi et al., 2013), the limiting surfaces of the porous sample are in contact with impervious walls or exposed to evaporation. Since there is no supply of liquid to compensate the evaporation in this case, the overall liquid saturation decreases during the drying process. The drying situation is addressed in the companion paper (Hidri et al. 2013b).

As mentioned before, we assume a constant and uniform evaporation flux at the surface. This assumption can be questioned since the water activity $a_w = P_{ve}(C) / P_{ve}(0)$, which is the ratio of equilibrium vapor pressure at the surface of an aqueous solution to the equilibrium vapor pressure at the surface of pure liquid water, can decrease significantly with the salt mass fraction C depending on the considered salt. As we will see, the evaporation situations depicted in figure1 lead to the increase of the salt mass fraction at the evaporative surface of the porous medium. This can induce in turn a decrease in the evaporation rate, which is proportional to $(P_{ve}(C) - P_{ve,ext})$, where $P_{ve,ext}$ is the vapour pressure in the (external) surrounding air. For instance the activity of a NaCl saturated aqueous solution is 0.75, which is thus 25% lower than for pure water. Actually, the variation of water activity with salt mass fraction prior to crystallization depends on the salt solubility. The sodium chloride solubility is high and is equal to 26.4 % (expressed in term of mass fraction) at ambient temperature whereas the calcium sulphate solubility for example is quite low with 0.208 %. As a result, the salt mass fraction marking the onset of crystallisation is reached without a significant change in $P_{ve}(C)$, and thus a constant evaporation rate, with a salt of low solubility. The assumption of a constant evaporation rate is therefore fully acceptable for low solubility salts such as calcium sulphate. Also, depending on the salt considered, coupling may exist between the flow problem and the salt mass fraction problem (Sghaier et al. 2007) because the solution density and viscosity also depends on the salt concentration. Again, the coupling is fully

negligible for certain salts, such as calcium sulphate for example. Nevertheless, the findings of the study also apply to other salts, at least qualitatively, because the various sources of couplings are second order effects compared to the impact of Darcy' scale heterogeneities on the salt concentration maxima distribution at the surface.

Thus for simplicity, the evaporation flux j is assumed to be constant in time and in space and the variations of solution density and viscosity with salt mass fraction are ignored throughout the chapter.

As sketched in figure 1, a two dimensional Cartesian square domain of size $L_x = L_y = L$ is considered. As porous materials, we consider more or less explicitly random packings of particles. This means that the parameters involved in the models will be computed using classical relationships developed for packings of particles.

III. Numerical study of wicking situation

1. Problem formulation:

Within the framework of the classical continuum approach to porous media, e.g. (Bear and A.Verruijt 1987), the equation governing the ion transport in the porous medium reads,

$$\frac{\partial \rho_s \varepsilon C}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_s \varepsilon \mathbf{U} C) = \nabla \cdot (\rho_s \varepsilon D_s^* \nabla C) \quad (1)$$

in which C is the mass fraction of dissolved salt. D_s^* is the effective diffusive coefficient of the dissolved salt in the liquid, ρ_s the solution density, ε the porosity of the porous medium and \mathbf{U} the average interstitial velocity of the solution. Using Cartesian coordinates, the boundary conditions can be expressed as

$$C = C_0 \text{ at } y = 0. \quad (2)$$

$$(\rho_s \varepsilon \mathbf{U} C - \rho_s \varepsilon D_s^* \nabla C) \cdot \mathbf{n} = 0 \quad \text{at } y = L \forall x \text{ and at } x = 0 \text{ and } x = L \forall y > 0 \quad (3)$$

The zero flux boundary condition (3), where \mathbf{n} is the unit vector normal to the considered surface, expresses that the dissolved salt cannot leave the porous medium before the onset of crystallisation. Unless otherwise mentioned the initial salt mass fraction in the porous domain is uniform and equal to C_0 , *i.e.* $C = C_i = C_0$ throughout the sample at $t = 0$. To solve the above problem, the velocity field in the porous medium must be known. Using Darcy's law, the boundary value problem describing the flow in

the porous medium is given by (after decomposition of the pressure according to $P = P_{vis} - \rho_\ell g y$),

$$\nabla \cdot \mathbf{V} = 0 \quad (4)$$

$$\mathbf{V} = -\frac{k}{\mu} \nabla P_{vis} \quad (5)$$

Where \mathbf{V} is the filtration velocity, $\mathbf{V} = \varepsilon \mathbf{U}$, k is the porous medium permeability and μ the liquid solution viscosity. Eqs. (4) and (5) are solved subject to the following boundary conditions: $P_{vis} = P_0$ (arbitrary constant) at $y = 0$, $\mathbf{V} \cdot \mathbf{n} = 0$ on the porous domain lateral side (\mathbf{n} is here the unit vector normal to the considered lateral boundary). At the porous medium top surface, the evaporation flux j is balanced by the liquid flow coming from the porous medium,

$$\rho_s V_y = \rho_s \varepsilon U_y = j \quad \text{at } y = L \quad (6)$$

The porosity and/or the permeability vary randomly (details are given below). When the porosity varies, the effective diffusion coefficient also varies according to the relationship $D_s^* = \varepsilon^{0.4} D_s$, which is classical for granular materials, e.g. (Kim, Ochoa & Whitaker 1987); D_s is the ion diffusion coefficient in water ($D_s \approx 1.3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$).

The above problem is solved numerically using the commercial simulation software COMSOL Multiphysics. The simulations are performed in a two-dimensional Cartesian square domain of side L using about 50000 elements with 1000 nodes equally spaced at the porous domain surface. With this discretization, the number of elements per correlation length is always greater than 20 in the region to the evaporative surface and greater than 6 in the bottom region where the mesh is less refined. Tests have shown that this was sufficient to obtain results independent of discretization. More details on the numerical aspects can be found in (Hidri, 2013).

2. Heterogeneities generation:

The method used for generating two dimensional short-range correlated Gaussian random fields $h(x,y)$ is the same as the one described in (Plouraboué et al. 2006) and will therefore not be described again here. We will consider two types of disorder: porosity disorder, which will correspond to random porosity fields with a constant permeability field, and permeability disorder, which will correspond to random permeability fields with a constant porosity field. Thus both types of disorders will not be present together in our simulations.

A random porosity field is generated from $h(x,y)$ using the relationship

$$\varepsilon(x, y) = \varepsilon_{\min} + \left(\frac{h(x, y) - h_{\min}}{h_{\max} - h_{\min}} \right) (\varepsilon_{\max} - \varepsilon_{\min}). \quad (7)$$

We have used $\varepsilon_{\min} = 0.3$ and $\varepsilon_{\max} = 0.45$ so that the porosity varies randomly in the range $[0.3, 0.45]$. When only the porosity fluctuates in space the permeability is constant and is equal to $K = 7.5 \cdot 10^{-12} \text{m}^2$, which corresponds the permeability of a packing of a mean grain size equal to $100 \mu\text{m}$ and porosity equal to $\frac{\varepsilon_{\max} + \varepsilon_{\min}}{2} = 0.375$ according to

Carman-Kozeny relationship $k = \frac{\varepsilon^3 d^2}{180(1 - \varepsilon)^2}$. For generating a random permeability

field with a constant porosity we generate grain diameter d in the range $[d_{\min}, d_{\max}]$ using the same type of relation that is

$$d(x, y) = d_{\min} + \left(\frac{h(x, y) - h_{\min}}{h_{\max} - h_{\min}} \right) (d_{\max} - d_{\min}) \quad (8)$$

with $d_{\min} = 10^{-5} \text{m}$ and $d_{\max} = 10^{-4} \text{m}$. Then the local permeability k is computed using the Carman-Kozeny relationship with a constant porosity equal to 0.375 .

The random field h is generated using an anisotropic Gaussian correlation function of

the form $C(\delta) = \exp \left[- \left(\frac{\delta_x}{l_{cx}} \right)^2 - \left(\frac{\delta_y}{l_{cy}} \right)^2 \right]$ where l_{cx} and l_{cy} are the correlation lengths in

the x and y directions respectively. Isotropic correlated random fields are obtained when $l_{cx} = l_{cy} = l_c \leq L$. To obtain vertical layering we simply take $l_{cx} \leq L$ and $l_{cy} > L$. In the present effort only one value of correlation length is considered, namely $l_c / L = 1/12$ (isotropic disorder) and $l_{cx} = 1/12$, $l_{cy} > L$ (vertical layering). Thus the size of the computational domain is 12 correlation lengths.

3. Homogeneous porous medium. Characteristic width of peak region:

Insights into the solution of the considered problem can be gained from the consideration of the homogeneous case. It is then convenient to cast it into dimensionless form using C_{cris} , $L, t_{ref} = L / \bar{U}$, where $\bar{U} = j/\varepsilon/\rho_s$ as characteristic ion mass fraction, length and time respectively; C_{cris} is the ion mass fraction at which crystallization starts. Using the superscript to define the dimensionless variables, this gives

$$Pe \left(\frac{\partial C'}{\partial t'} + \nabla C' \right) = \nabla \cdot (\nabla C') \quad (9)$$

$$(Pe \mathbf{U}' \cdot C' - \nabla C') \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (10)$$

$$\text{at } y'=1 \text{ and at } x'=0 \text{ and } x'=1 \text{ for } y' > 0 \quad C' = C_0 / C_{cris} \text{ at } y' = 0 \quad (11)$$

Where Pe is the Peclet number characterizing the competition between advection and diffusion effects and reads.

$$Pe = \frac{\bar{U}L}{D_s^*} = \frac{jL}{\epsilon \rho_s D_s^*} \quad (12)$$

As shown in (Veran-Tissoires and Prat 2013), it is possible to construct an approximate but rather accurate analytical solution to Eqs. (9) – (11). This solution reads

$$C' = C_0 / C_{cris} \text{ for } 0 \leq y' \leq 1 - \xi'(\tau) \quad (13)$$

$$\text{and } C' = (C_0 / C_{cris}) \exp(Pe (y' - 1 + \xi')) \text{ for } 1 - \xi'(\tau) \leq y' \leq 1. \quad (14)$$

Where

$$\xi' = Pe^{-1} \text{Ln} \left(\frac{C}{C_0} \right) \quad (15)$$

$$\tau = Pe^{-2} \left(\frac{C}{C_0} - \text{Ln} \left(\frac{C}{C_0} \right) - 1 \right) \quad (16)$$

Where C is the mass fraction at $y'=1$ and $\tau = \frac{tD_s^*}{L^2}$.

The solution applies for $\frac{C}{C_0} \leq \exp^{(Pe)}$ at $y'=1$, which corresponds to $\xi' \leq 1$

Mass fraction profiles corresponding to the steady state solution, which reads $\frac{C}{C_0} = \exp^{(Pe \cdot y')}$, are shown in figure 2 (a) for different values of Peclet number

whereas an example of transient evolution of the profile is shown in figure 2 (b).

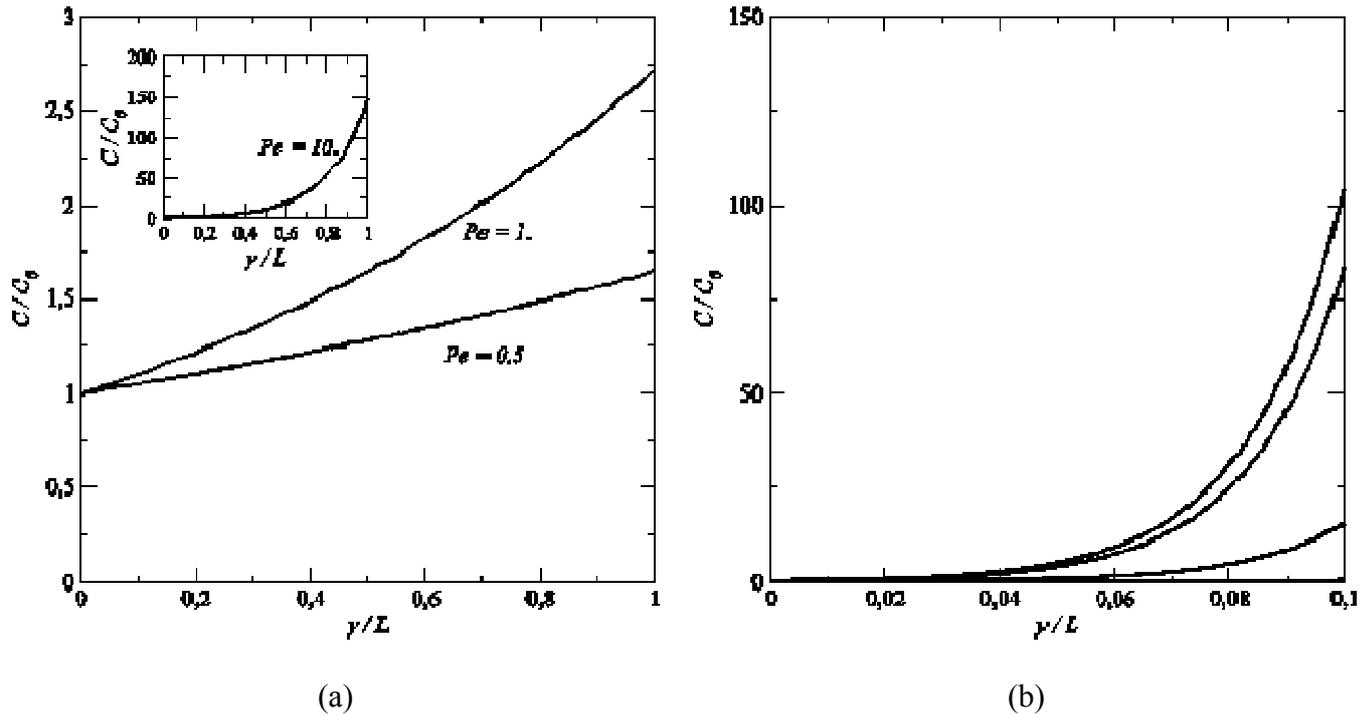


Figure 2: a) Example of steady – state salt mass fraction profiles in an homogeneous porous medium. b) Example of transient evolution of profile for a homogeneous porous medium

As can be seen and discussed in many previous works, e.g. (Puyate & Lawrence 1999), the distribution is characterized by the accumulation of the salt in the region adjacent to the porous medium surface. The concentration peak at the surface increases with the Peclet number. As sketched in Figure 3 (c) the region of high salt mass fraction gradient near the surface is characterized by its width $W(t)$. This width can be defined $W(t) = \zeta/Pe$ and can thus be estimated using Eqs. (15) and (16). This region, adjacent to the surface and where ion mass fraction gradients are important, is referred to as the peak region throughout the chapter.

It is expected that the presence of heterogeneities will induce transversal spatial fluctuations in the salt mass fraction but will not significantly modify the order of magnitude of the peak region width, which therefore can be estimated using Eq.(15). In fact this will be reasonably correct in the case of the porosity disorder but much less for the permeability disorder.

When the porosity varies the Peclet number cannot be unambiguously defined since it depends on the porosity. In this case, we use:

$$\langle Pe \rangle = \frac{jL}{\bar{\epsilon}\rho_s \bar{D}_s^*} \text{ with } \bar{\epsilon} = \frac{\epsilon_{\max} + \epsilon_{\min}}{2} \text{ and } \bar{D}_s^* = \bar{\epsilon}^{0.4} D_s.$$

One can thus distinguished two main characteristics lengths when the permeability or the porosity varies in space. The first one is the correlation length l_c which characterizes the structure of the heterogeneity field. The second is the width $W(t)$ of the peak region adjacent to the evaporative surface. Different behaviours can thus be expected depending on the ratio $W(t)/l_c$.

As mentioned before, the correlation length l_c is fixed, $l_c / L = 0.08333$, which represents 12 correlation lengths over the size of the computational domain L . The width $W(t)$ is varied by varying the evaporation flux.

To gain insights into the order of magnitude of $W(t)$, it is also interesting to estimate the upper bound represented by the steady state solution to Eqs. (1) – (3) for a homogenous porous material. This solution reads,

$$C^* = \exp(Pe y^*) \quad (17)$$

where $C^* = C/C_0$ and $Pe = \frac{jL}{\varepsilon \rho_s D_s^*}$. Thus an upper bound to $W(t)$ is given by $W_f = \frac{L}{Pe}$.

Thus in our numerical study, W_f and l_c are of the same order of magnitude when

$$Pe = \frac{L}{l_c} \approx 12 \quad (18)$$

4. Heterogeneous porous medium with vertical layering

4.1. Variable porosity and constant permeability

Figure 3 shows the porosity field considered in this section together with the structure of the average interstitial velocity field and an example of ion mass fraction distribution illustrating the spatial fluctuations in the ion mass fraction.

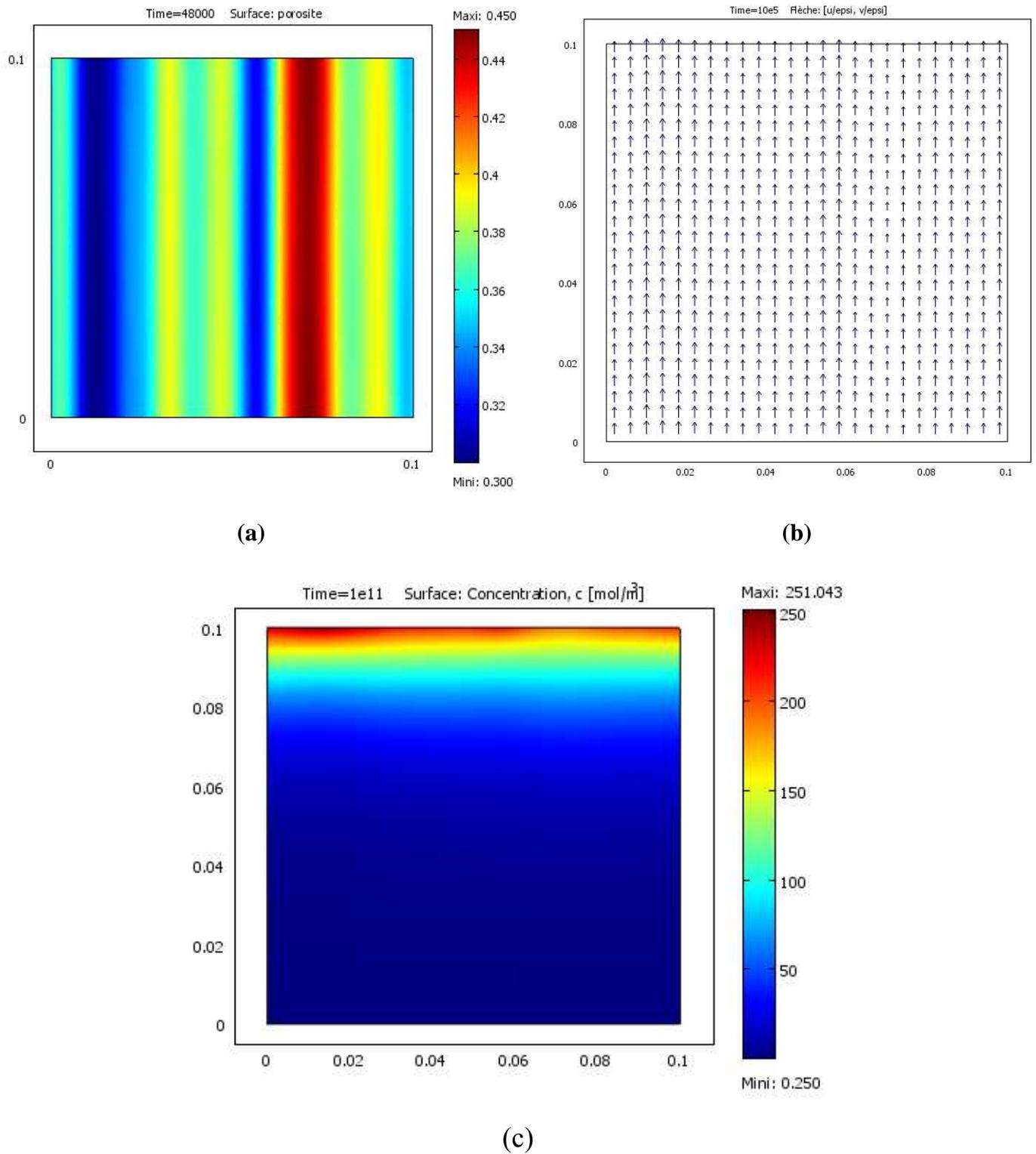


Figure 3: Vertical layering with porosity disorder. a) Porosity field b) Interstitial velocity field, c) example of ion mass fraction distribution in the steady-state regime ($Pe = 6.25$). Note that the Darcy's velocity is uniform. The interstitial velocity, which is inversely proportional to the porosity is thus greater in the region of lower porosity. This is more visible at the interface.

To get insights into the effect of porosity we consider the local Peclet number defined by $Pe(\varepsilon) = \frac{jL}{\varepsilon \rho_s D_s^*}$. Substituting the expression for the effective diffusion coefficient,

$D_s^* = \varepsilon^{0.4} D_s$, leads to $Pe(\varepsilon) = \frac{jL}{\varepsilon^{1.4} \rho_s D_s}$. As a result the local Peclet number increases

with a decreasing porosity. We can thus readily infer that the ion mass fraction maxima at the surface should correspond to the minima in porosity, that is to the maxima in the solid phase volume fraction $\varepsilon_s = 1 - \varepsilon$. This is of course so if we ignore the lateral transport between the vertical layers of different porosity.

From the above consideration of characteristic lengths we expect a strong correlation between the distribution of ion mass fraction at the surface and the distribution of ε_s as long as the width $W(t) \ll l_c$ and a much less good correlation when $W(t) \geq l_c$.

The distribution of the ion mass fraction at the surface is studied in terms of the reduced mass $C^*(t) = \frac{C(t) - C_{\min}(t)}{C_{\max}(t) - C_{\min}(t)}$ at porous medium surface, where C_{\max} and C_{\min} are the

maximum and minimum ion mass fractions at time t at the porous medium surface.

The influence of the ratio $W(t) / l_c$ is first illustrated from the consideration of the reduced mass fraction profiles at the surface for different values of mean Peclet number (computed as $\langle Pe \rangle = Pe(\bar{\varepsilon}) = \frac{jL}{\bar{\varepsilon}^{1.4} \rho_s D_s}$) when the steady state regime is reached (the

corresponding results are denoted by the subscript f). Numerically, the steady state is considered as reached when the variation of ion mass fraction at the surface between two successive time steps becomes zero in precision machine, i.e. when

$\sum_1^N (C(x_i, L, t + \delta t) - C(x_i, L, t))^2 = 0$. Where N is the number of computational nodes at

the surface. The corresponding time will be denoted by t_f throughout the chapter.

This leads to the results depicted in figure.4 which shows that the correlation between C_f^* and ε_s increases as the Peclet number increases, that is as the ratio W_f / l_c decreases.

As indicated in the caption the variation of ion mass fraction at the surface is significant and increases with Peclet number.

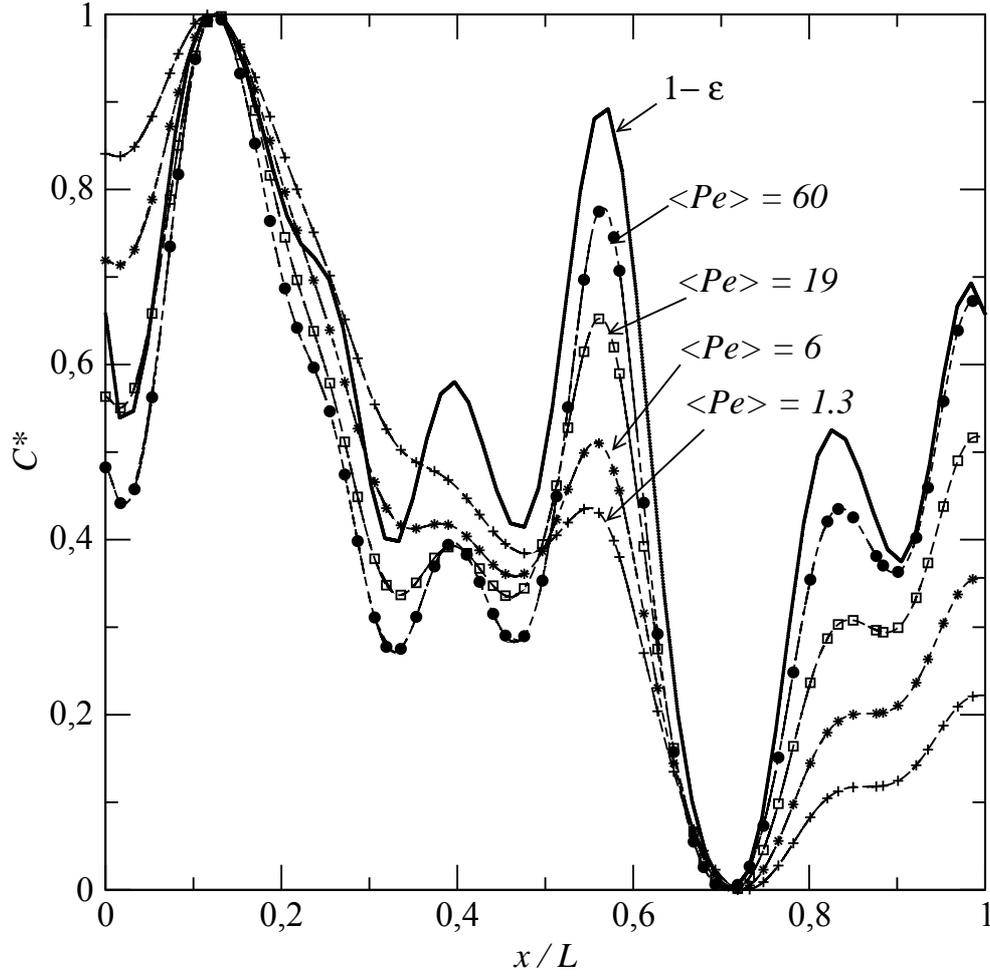


Figure.4: Vertical layering with porosity disorder. Steady state distribution of reduced ion mass fraction at the surface of porous medium for various values of Peclet number $\langle Pe \rangle$. The amplitude ratio C_{max}/C_{min} is 1.09, 1.32, 1.52 and 1.67 for $\langle Pe \rangle = 1.3, 6, 19$ and 60 respectively.

This correlation can be characterized from the computation of the correlation coefficient χ

$$\chi = \frac{\int_0^L (C^* - \bar{C}^*)(\varepsilon_s - \bar{\varepsilon}_s) dx}{\sqrt{\int_0^L (C^* - \bar{C}^*)^2 dx} \sqrt{\int_0^L (\varepsilon_s - \bar{\varepsilon}_s)^2 dx}} \quad (19)$$

Where the overbar $\bar{\quad}$ indicates the averages, i.e. $\bar{C}^* = \frac{1}{L} \int_0^L C^* dx$ and $\bar{\varepsilon}_s = \frac{1}{L} \int_0^L \varepsilon_s dx$.

As been seen from figure.5, the correlation coefficient χ becomes very close to 1 as expected when $W_f/l_c \ll 1$.

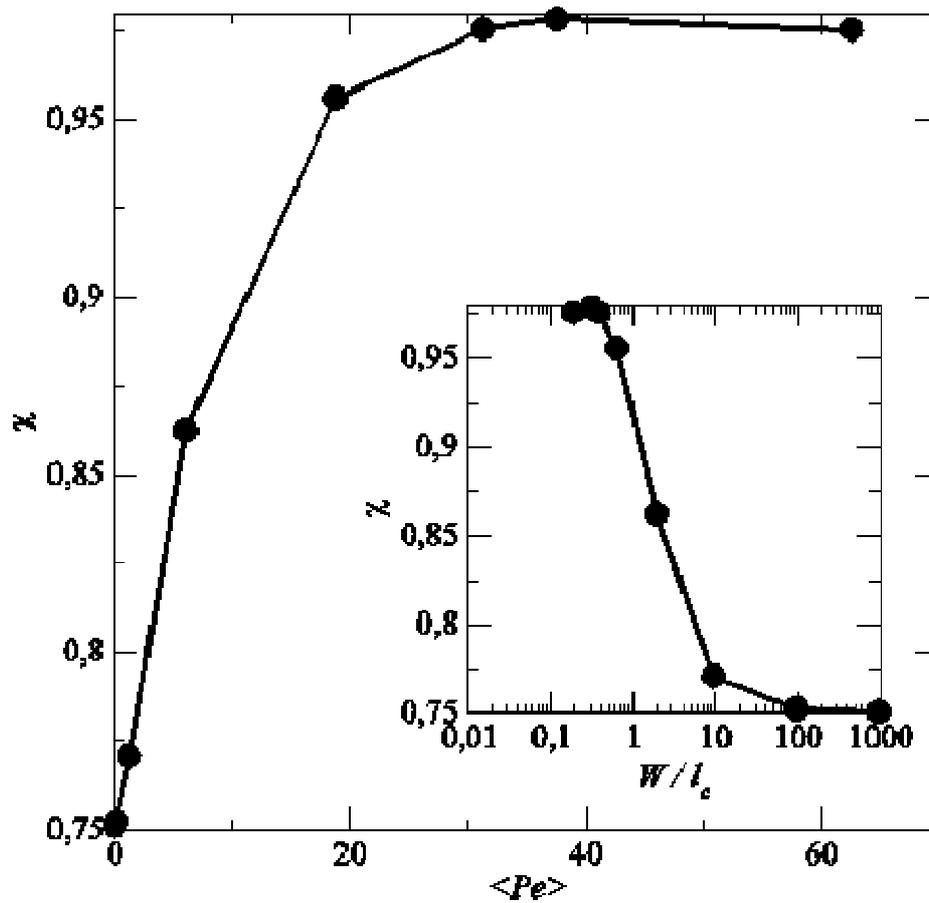


Figure.5: Vertical layering with porosity disorder. Reduced ion mass fraction – solid phase volumetric fraction correlation coefficient χ as a function of Pelet number for the steady –state distribution of ion mass fraction at the surface. The inset shows the variation of χ as a function of the ratio W/l_c , where W is the width of the peak region for the steady state, $W/L = W_f/L \approx 1./\langle Pe \rangle$.

A similar very strong correlation between $C^*(t)$ and ε_s is expected independently of Pelet number for a sufficiently short time, i.e. when again $W(t)/l_c \ll 1$. This is illustrated in figure 6 which shows the reduced mass fraction profile at the surface for different Pelet when $W(t)/l_c \approx 0.1$. To obtain the results shown in figure.6, we have used Eqs (15) and (16) to estimate the time when $W(t)/l_c \approx 0.1$ and then run the simulations for the various Pelet number up to this time. Then we have checked that $W(t)/l_c$ was indeed close to 0.1 .

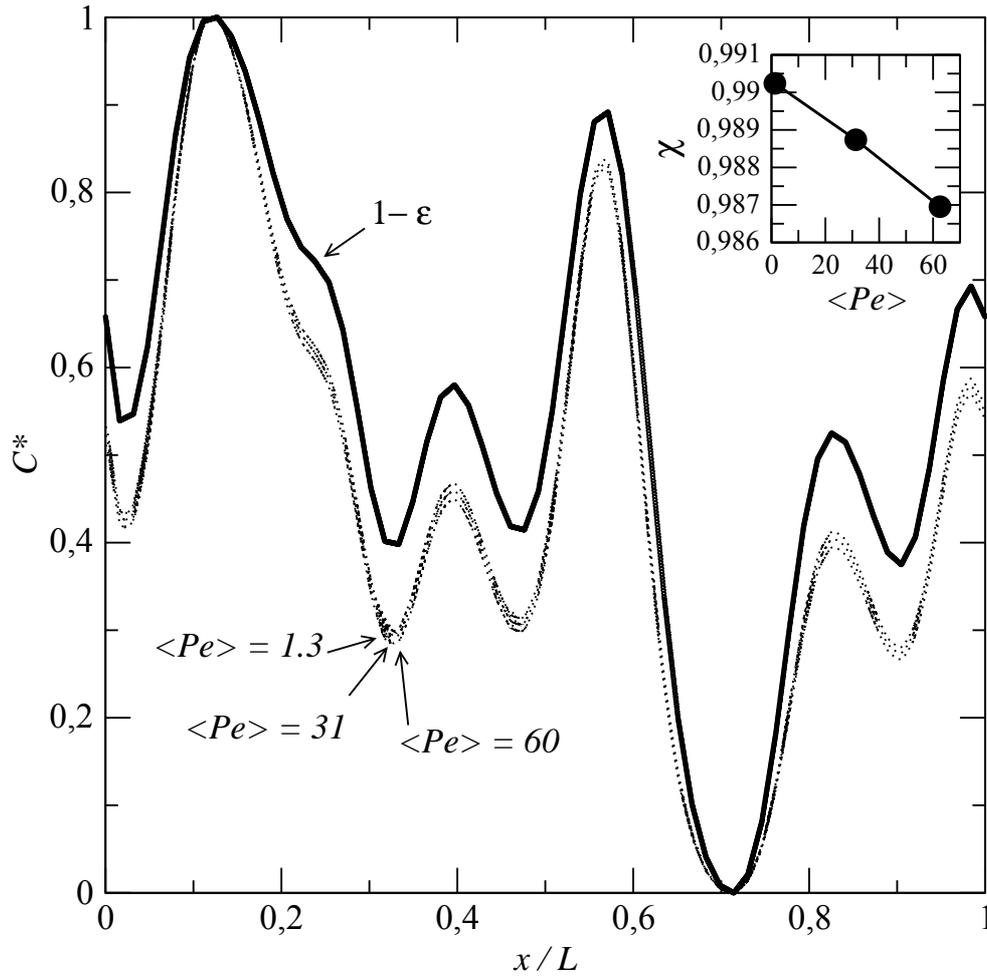


Figure.6: Vertical layering with porosity disorder. Variation of C^* at the surface when $W(t) / \ell \approx 0.1$ for different Peclet numbers. The inset shows the correlation coefficient $\chi(t)$ between the reduced ion mass fraction and the solid phase volumetric fraction. The amplitude ratio C_{max} / C_{min} is 1.003, 1.09 and 1.21 for $\langle Pe \rangle = 1.3, 31,$ and 60 respectively.

Thus, we can distinguish two situations. For sufficiently high Peclet number ($\langle Pe \rangle \gg 12$ in our example), $W(t) \leq W_\infty \ll l_c$. In this case, the size of the peak region is lower than the correlation length at any times, i.e. up to the stationary regime, and the ion mass fraction distribution at the surface is directly correlated to the solid phase volumetric fraction distribution (thus perfectly anticorrelated with the porosity distribution).

For lower Peclet number, the ion mass fraction distribution at the surface is perfectly correlated to the solid phase volumetric fraction distribution at short times (when $W(t) \ll l_c$) and then the correlation becomes less and less good as the time goes because of the influence of the lateral transport due to diffusion. Noting that the mean distance between two maxima in the porosity field is $2l_c$ The short time regime is thus expected to finish

when $t = 4l_c^2 / D_s^*$, that is when $\tau = (2l_c / L)^2$. Using again Eqs. (15) and (16) with $W = 2l_c$ (thus $\xi = 2Pe l_c$) and $L / 2l_c \approx 6$ gives the value of the Peclet number for our condition marking the transition between the two situations. This consistently yields $Pe \approx 12$.

The two regimes can be illustrated from the computation of evolution of correlation coefficient χ given by Eq. (19). This is illustrated in figure. 7. For a sufficiently high Peclet number, i.e. $\langle Pe \rangle \gg 12$, the correlation coefficient is close to 1 at any time whereas for sufficiently low Peclet number, i.e. $\langle Pe \rangle < 12$, the correlation coefficient is close to 1 at sufficiently short times and then significantly decreases. One can also note that the dimensionless time $(2l_c / L)^2$ marks the transition between the short time and long-time regimes as expected.

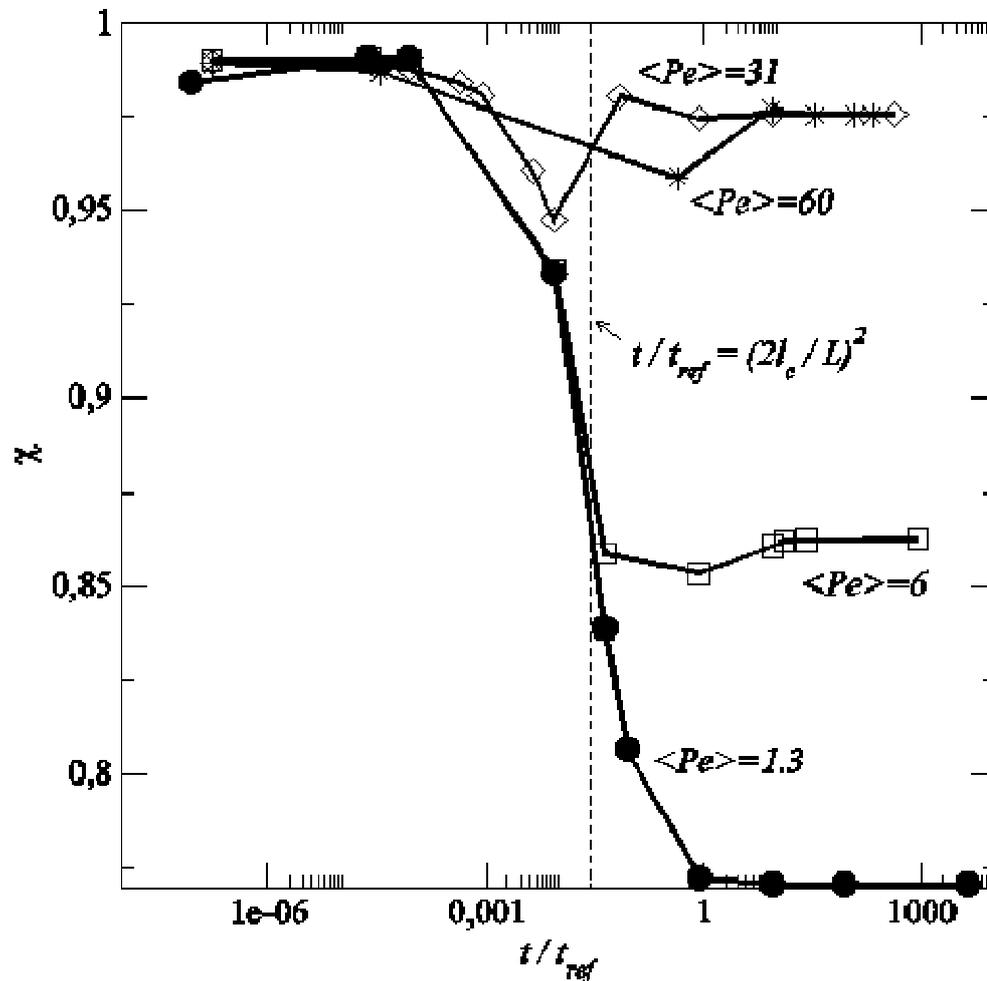


Figure.7: Vertical layering with porosity disorder. Evolution of correlation coefficient $\chi(t)$ between the reduced ion mass fraction at the surface and the solid phase volumetric fraction for various Peclet numbers. The reference time $t_{ref} =$

$$\frac{L^2}{D_s^*}.$$

We are particularly interested in this problem by the maxima in the ion mass fraction at the surface since they correspond to the places where crystallization must start. The first situation where $W(t) \leq W_j \ll \ell$ is simple since the maxima position is independent of time and corresponds to the maxima in the solid phase volume fraction (thus to the porosity minima). The second situation, where the ion mass fraction gradient zone develops over a size of the order of the correlation length or greater, is characterized by the evolution in the ion mass fraction maxima at the surface as a function of time. This is illustrated in figure.8 for the case $Pe = 1.3$, which shows that there are 6 local maxima at short times (thus a number equal to $L / 2l_c$) and only 4 at long times. This aspect will be further discussed below in the case of the isotropic disorder.

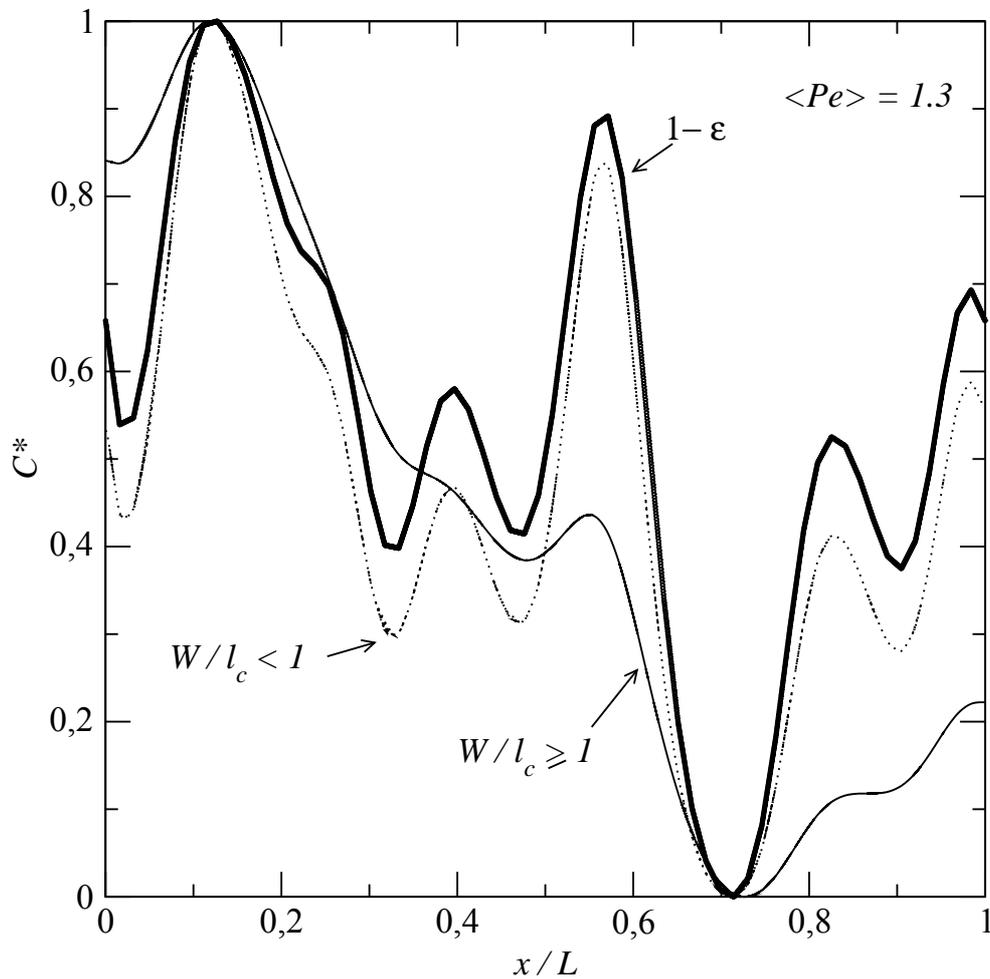


Figure.8: Vertical layering with porosity disorder. Distribution of reduced ion mass fraction at the surface at short time ($W/l_c < 1$) and at final time (steady state distribution, $W/l_c \geq 1$) for $\langle Pe \rangle = 1.3$.

Another aspect lies in the amplitude of the ion mass fraction distribution at the surface. As can be seen from the values of C_{max}/C_{min} reported in the caption of figures.4 and 6, the amplitude of distribution increases with Peclet number.

The crystallization is supposed to occur when the ion mass fraction reaches a certain value at the surface. This value is denoted by C_{cris} . This value is generally greater than the solubility value, denoted by C_{sat} , because of supersaturation effects. For instance, the results presented in (Hidri et al. 2013) suggest that the ratio C_{cris}/C_{sat} is on the order of 2 for sodium chloride in a classical drying experiment. According to the results presented above, we can therefore distinguish different situations regarding the expected positions of crystallization spots at the surface depending on the Peclet number and the initial concentration. Again, when $W(t) \leq W_f \ll l_c$, i.e. when the Peclet number is sufficiently high, the crystallization spots correspond to the porosity minima at the surface regardless of the initial mass fraction C_0 provided that the initial concentration is sufficiently high for C_{cris} to be reached at the surface. For lower Peclet number, the positions of crystallization spots depend on the initial mass fraction. When C_0 is sufficiently high for C_{cris} to be reached at the surface when $W(t) < l_c$, then again the crystallization spots should correspond to the porosity minima. For lower initial mass fractions, the size of region visited by the high ion mass fraction gradients is comparable to the correlation length or greater and the positions of preferential crystallizations cease to be directly correlated to the solid volumetric fraction field.

Thus the number of incipient crystallisation spots can be expected to be on the order of $L/2l_c$ (=6 in our example) when crystallisation occurs for $W(t)/l_c \ll 1$ whereas a much smaller number is expected when crystallization occurs for $W(t)/l_c \gg 1$. In our case, the number of local maxima is only four when $W(t)/l_c \gg 1$ (see figure.8). Furthermore, the ion mass fractions corresponding to the absolute maximum and to the maximum located at $x = 0$ is significantly greater than the values corresponding to the four other maxima when $W(t)/l_c \gg 1$ (figure.8). Thus it is possible that only two crystallization spots actually form at the surface in this case. This depends on the evolution of ion mass fraction field during the development of first efflorescence structures, a question that implies the development of efflorescence growth model and cannot therefore be studied with the model considered in the present effort.

4.2. Variable permeability and constant porosity:

In this sub-section, we look at the impact of permeability disorder assuming a constant porosity ($\varepsilon = 0.375$). The permeability field is generated as explained in Section 2 with $d_{min} = 10^{-5}$ m and $d_{max} = 10^{-4}$ m, which yields a permeability varying randomly (with x only) between $7.5 \cdot 10^{-14}$ m² and $7.5 \cdot 10^{-12}$ m². As mentioned before the correlation length in the transverse direction is $l_c = l_{cx} = 0.0833 L$. The variation with x of the reduced permeability, where the reduced permeability is defined as $k^* = \frac{k - k_{min}}{k_{max} - k_{min}}$, is shown in figures. 9 and 10 (a) whereas the corresponding interstitial velocity field is shown in figure. 10 (b). Note that the interstitial and filtration velocity fields have the same structure since the porosity is constant.

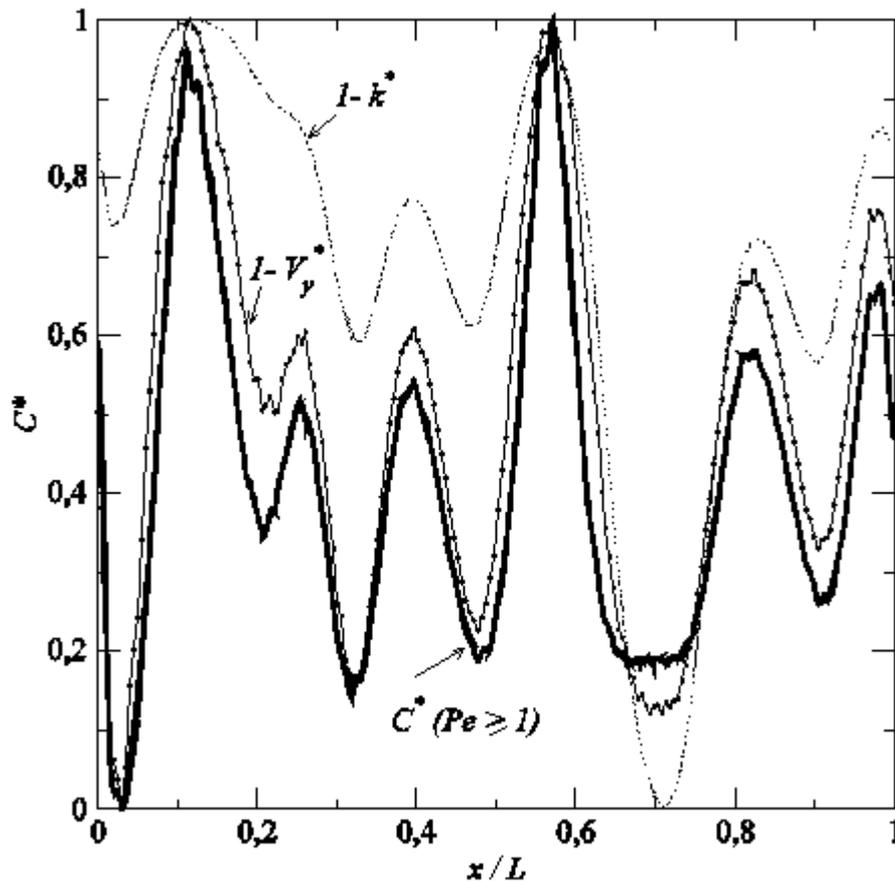


Figure.9: Vertical layering with permeability disorder. Distribution of reduced ion mass fraction C^* at the porous medium surface for various Peclet numbers when $W(t)/l_c \ll 1$ (short times). The amplitude ratio C_{max}/C_{min} is here only very slightly greater than 1, equal to 1.003 for $Pe = 40$ for example.

As can be seen from figure.10, the higher the permeability, the higher the velocity. This holds within the porous domain but not at the porous medium surface where the

velocity is strictly uniform according to Eq.(6). As illustrated in figure.10, this implies that the velocity at the inlet of the porous domain is non-uniform.

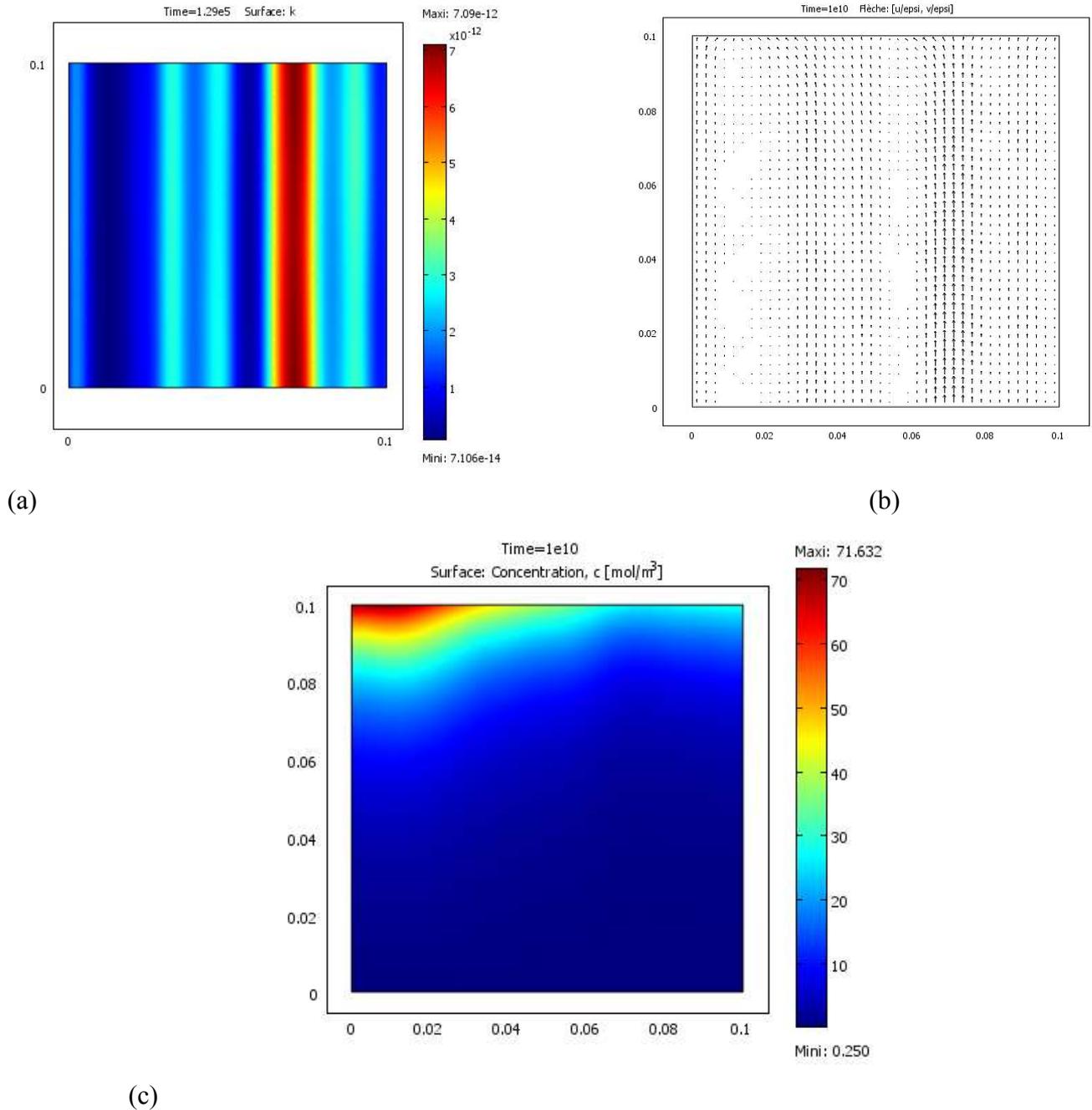


Figure.10: Vertical layering with permeability disorder. a) Permeability field b) Interstitial velocity field, c) example of ion mass fraction distribution in the steady-state regime ($Pe = 6.25$). Note that the porosity is uniform here, so the Darcy's and interstitial velocity fields have the same structure. The velocity is greater in the region of greater permeability except at the surface where the velocity is uniform.

The velocity at the inlet varies as the permeability, thus is greater at the inlet of a region of greater permeability and lower at the inlet of a region of lower permeability. We can thus distinguish two main regions as regards the structure of the velocity field: the

region sufficiently far away from the surface where the velocity field is essentially directed along the y direction and varies along the x direction and the region adjacent to the surface where the velocity field progressively becomes uniform. It is expected that the size of the near surface region is on the order of the correlation length and this is illustrated in figure. 11, which shows that the size of the region where the velocity variation changes sharply is about two correlation lengths wide. It is also expected that the velocity field is highly correlated to the permeability field far from the surface and progressively less well correlated as the surface is approached.

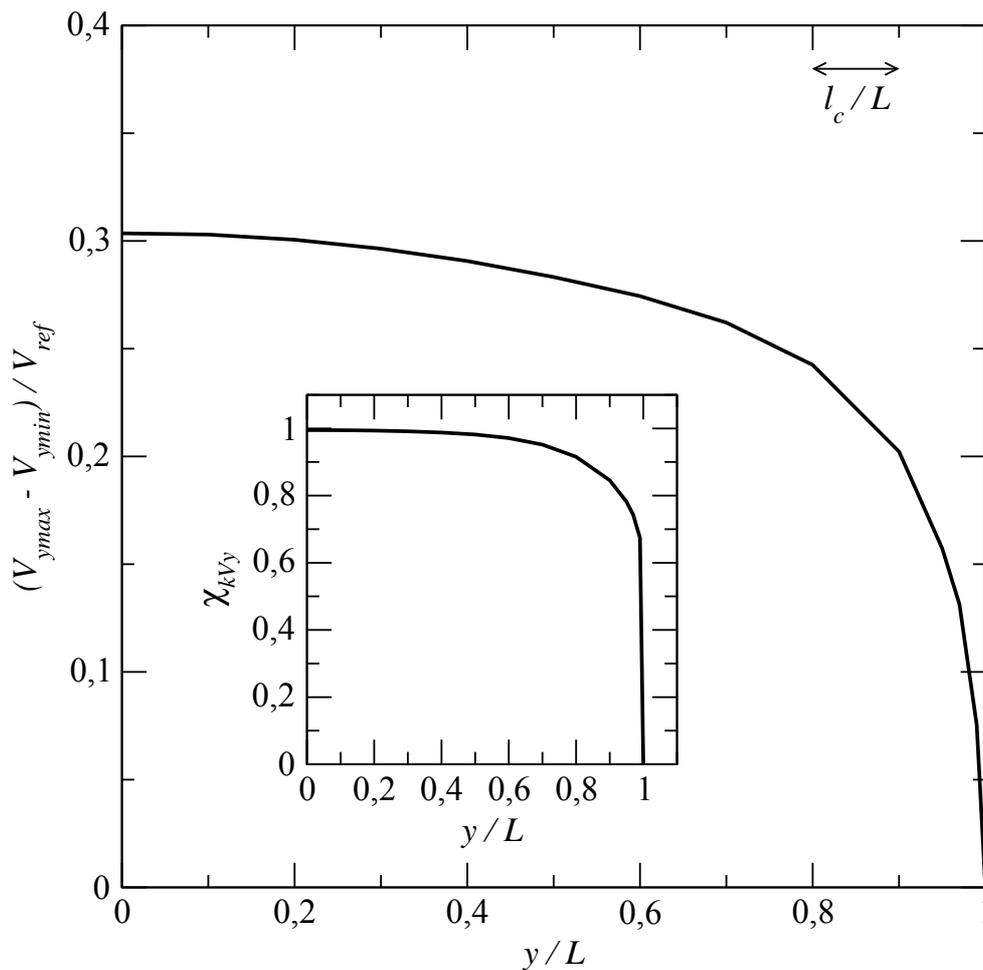


Figure.11: Vertical layering with permeability disorder. Variation of $V_{y_{max}} - V_{y_{min}}$ as a function of y . $V_{y_{max}}(y) = \max(V_y(x,y) \text{ at } y)$; $V_{y_{min}}(y) = \min(V_y(x,y) \text{ at } y)$. The inset shows the variation of correlation coefficient between the permeability k and V_y .

This is illustrated in the inset in figure.11, which shows the variation of coefficient correlation χ :

$$\chi_{vk}(y) = \frac{\int_0^L (V_y^* - \bar{V}_y^*)(k^* - \bar{k}^*) dx}{\sqrt{\int_0^L (V_y^* - \bar{V}_y^*)^2 dx} \sqrt{\int_0^L (k^* - \bar{k}^*)^2 dx}} \quad (20)$$

as a function of y , where

$$V_y^*(x, y) = \frac{V_y(x, y) - V_{y \min}(y)}{V_{y \max}(y) - V_{y \min}(y)}. \quad (21)$$

A second major feature is that the velocity contrast in the region below the near surface region is quite high. Expressed in terms of local Peclet number $Pe(x) = \frac{V_y L}{\varepsilon^{1.4} D_s}$, the velocity contrast is characterized by a local Peclet number varying between 0.05 and 3.65 for the case corresponding to the reference evaporation flux j_{ref} (j_{ref} is the evaporation flux corresponding to $\langle Pe \rangle = 1.3$ in section 3.4.1, $j_{ref} = 0.5 \cdot 10^{-5}$ kg/m²/s). The interstitial velocity field is thus markedly different from the velocity field corresponding to the case of the non uniform porosity considered in the previous section. The two salient differences are: i) the interstitial velocity is uniform at the interface in the case of the non-uniform permeability (with constant porosity) whereas this velocity is perfectly anticorrelated with the porosity when the porosity varies at the surface, ii) the interstitial velocity is independent of coordinate y in the case of the porosity variations whereas one can distinguish two very different regions (near and away from the surface) in the case of the permeability variation. Another consequence of the relatively wide distribution of local Peclet number is that Eqs (15) and (16) cannot be used anymore to estimate the width of the peak region since it is difficult to identify some meaningful average Peclet number, except at very short times when the peak region is in the region where the velocity contrast is still reasonably weak (figure. 11).

Because of the importance of advection transport in this problem, a naïve view is thus to infer that the ion mass fraction maxima must correspond to the permeability maxima since the permeability maxima corresponds to region of higher velocities and thus to higher advection transport of the ions. As shown in figure. 9 for the short time regime ($\sim W(t) / l_c \ll 1$), this is exactly the contrary which is observed. The ion mass fraction distribution is anticorrelated with the permeability and thus reasonably well correlated with $1-k^*$. We have also plotted in figure. 9 the evolution of $1-V_y^*$ at $y/L = 0.99$, i.e. close to the surface. As can be seen the ion mass fraction distribution is still better correlated to

$1-V_y^*$ than to $1-k^*$ and this not surprising since i) the velocity field is the key point in this problem, ii) the correlation between the permeability field and the velocity field ceases to be excellent and becomes even zero right at the surface in the near surface region (as illustrated in the inset in figure.11). Thus the ion mass fraction maxima at the surface for the short times correspond to the points of minimum velocity right beneath the surface (we recall that the velocity is uniform right at the surface).

However, it should be pointed out that the ion mass fraction corresponding to figure.9 are in fact very weakly dependent on x , consistently with the fact that the velocity is uniform at the surface, i.e. in fact $C_{max} \sim C_{min}$ at $y=L$. Whereas the consideration of the reduced ion mass fraction C^* leads to the results shown in figure.9, it should be clear that other sources of variations, such as local variations in the evaporation flux at the surface or variations in the porosity (even tiny) would lead to other positions of the maxima than indicated in figure.9, since in fact the ion mass fraction varies very little at the interface in the short time regime when the fluctuations are only due to the permeability disorder.

It is therefore more relevant to look at the distributions at longer times, where the amplitude of ion mass fraction variation at the surface can become very important

(when the Peclet number $Pe = \frac{jL}{\varepsilon\rho_s D_s^*}$ is sufficiently high).

Let's consider for example the steady-state distributions for various Peclet numbers shown in figure.12. There are several noticeable points. Firstly, one can consider that there is only one ion mass fraction maximum at the surface since the other maximum at $x=L$ is much lower (as indicated in the caption the amplitude of the distribution is well marked in the long time regime and increases with Peclet number). Secondly, the maximum corresponds to the point of lowest permeability at the surface, whereas the point of highest permeability corresponds to the minimum ion mass fraction at the interface.

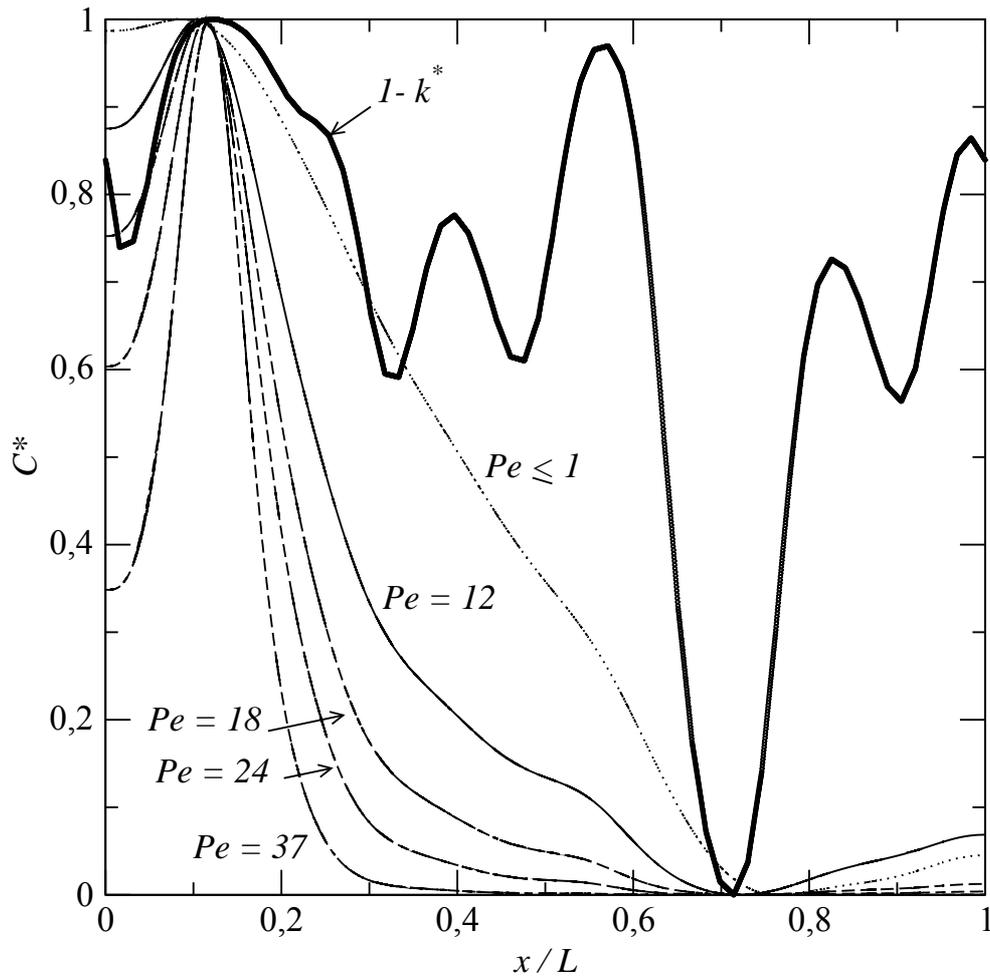


Figure.12: Vertical layering with permeability disorder. Distribution of reduced ion mass fraction C^* at the porous medium surface for various Peclet number in the steady-state regime. The amplitude ratio C_{max}/C_{min} is 1.06, 10., 682. and 31412. for $Pe = 1.3, 12, 24$ and 37 respectively.

Thus again this is in contrast with the naïve examination of the velocity field depicted in figure. 10, which would lead to the wrong conclusion that the maxima should correspond to the points of highest permeability. The ion mass fraction distributions depicted in figure.12 can be explained from the structure of the velocity field in the near surface region where the velocity component along the x direction is significant. The variation of this velocity component at $y = 0.98 L$ is shown in figure. 13 together with the steady-state distribution of reduced ion mass fraction at the surface for $Pe = 12$. This component at this position is on the same order of magnitude as the y component. Thus there is a significant transversal advection transport near the surface. As shown in figure.13, the extrema of ion mass fraction at the surface correspond to the stagnation points of velocity component V_x . A maximum corresponds to a point of convergence, i.e.

the velocity on the right and the velocity on the left are directed toward the point, whereas a minimum correspond to a divergent stagnation point, the velocities on the left and right point outward from the considered point. There are three main convergent stagnation points in figure.13, at $y = 0$, at $y = L$ and the one indicated by arrows in figure.13 and one main divergent stagnation point (shown with arrows in figure.13).

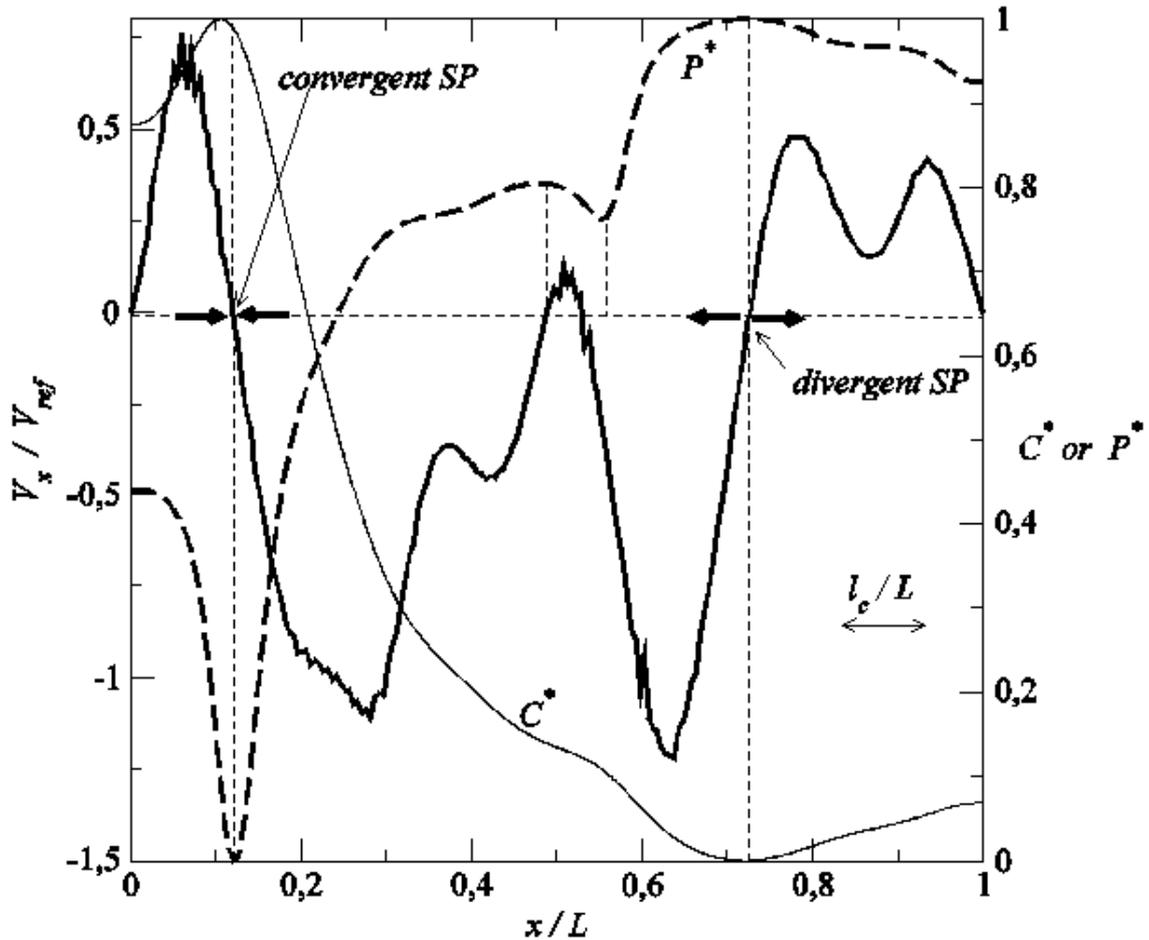


Figure.13: Vertical layering with permeability disorder. Darcy's velocity component in x direction as a function of x below the surface ($y = 0.98 L$) $V_{ref} = j / \rho_s$. The distribution of reduced ion mass fraction C^* corresponds to the one shown in Figure.12 for $Pe = 12$. The reduced pressure distribution is the one at the surface ($y = L$). SP stands for stagnation point.

There are also one secondary convergent stagnation point and one secondary divergent point at $x \approx 0.5 L$. These two stagnation points are termed secondary because there are in a region of low transversal velocity and contrary to other stagnation points are not present anymore slightly further away from the surface, at $y = 0.95L$ for example. As shown in figure.13, the convergent stagnation points correspond to local minima in the

pressure field at the surface and the divergent stagnation points to pressure local maxima.

In summary, except at the very short times where the ion mass fraction is quasi-uniform at the surface, the ion mass fraction distribution at the surface does not present a simple relationship with the permeability distribution. The naïve view that would suggest a number of maxima in ion mass fraction on the order of $L/2l_c$ is wrong. In our example $L/2l_c = 6$ whereas there is only one “crystallisation” point at the surface corresponding to the point of lowest permeability (if we neglect the local maximum at $x = L$, which is much lower than the main maximum). This is due to the transversal advection transport beneath the surface. The concentration maxima are identified as the transversal velocity convergent stagnation points. The study of the statistics of these points is beyond the scope of the present paper and is therefore left for a future study.

5. Isotropic random heterogeneities:

We consider in this section the case of isotropic heterogeneities. As mentioned before, the correlation length $l_c = l_{cx} = l_{cy} = 0.0833 L$ (the size of the domain is 12 correlation lengths in each direction).

5.1. Porosity isotropic disorder

The porosity varies randomly between $\varepsilon_{min} = 0.3$ and $\varepsilon_{max} = 0.45$ and the permeability is constant and equal to $K = 7.5 \cdot 10^{-12} \text{m}^2$. We have considered the realization depicted in Figure.14, which also shows the structure of the interstitial velocity field and an example of ion mass fraction field in the steady state regime.

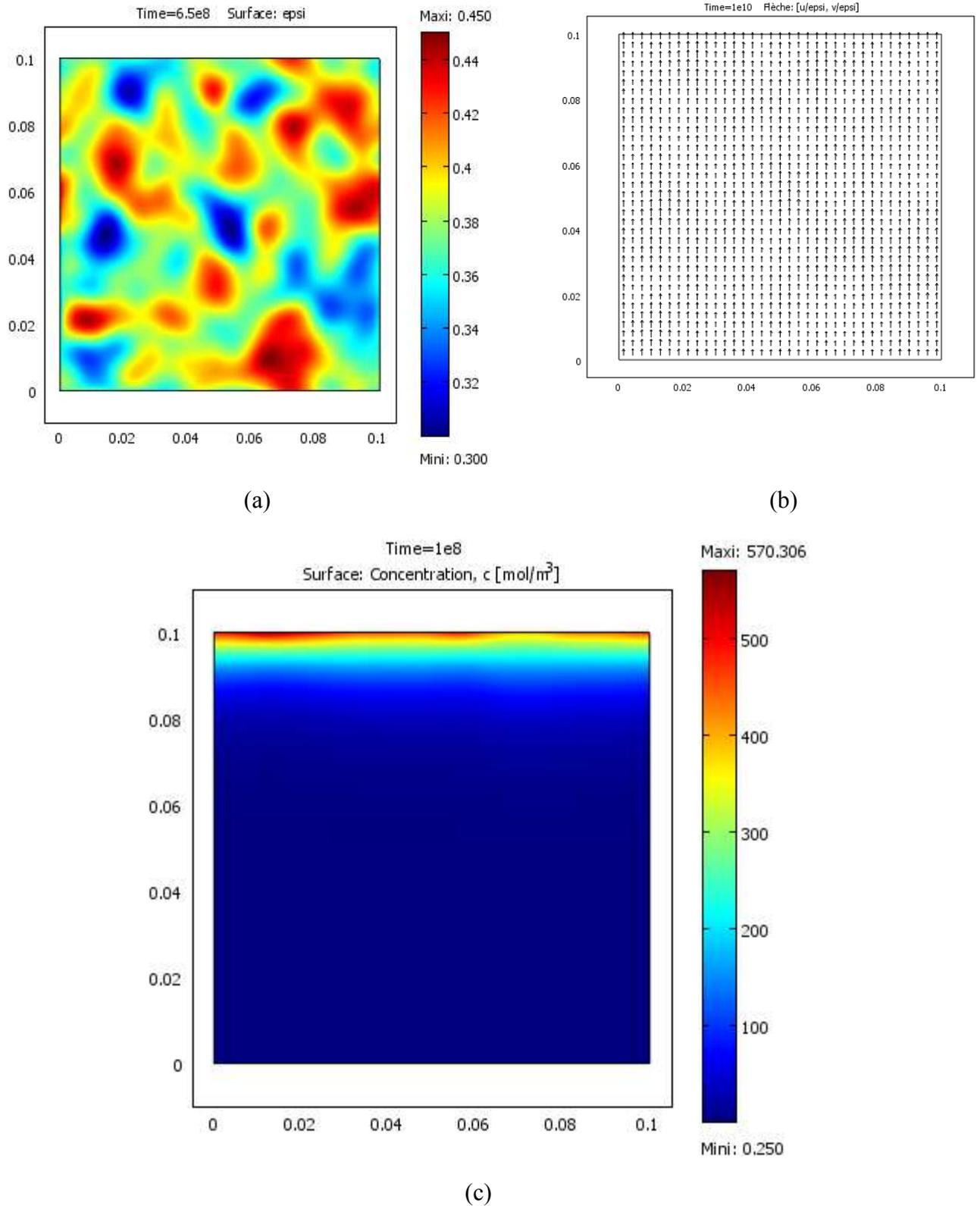


Figure.14: *Isotropic porosity disorder. a) Porosity field, b) interstitial velocity field (the size of the arrows is inversely proportional to porosity, c) example of ion mass fraction field (corresponding to the steady-state regime for $\langle Pe \rangle = 6.25$.)*

The results are in fact similar to the ones discussed for the vertical layering. If the conditions are such that $W(t) \leq W_f \ll l_c$ (sufficiently high Peclet numbers typically), the ion mass fraction distribution at the surface at any times is directly correlated to the distribution of ε_s at the surface. Thus the crystallization spots are expected to correspond to the porosity local minima at the surface with the first crystallisation spot starting at the porosity absolute minimum at the surface.

For lower values of Peclet number, that is when $W(t)$ becomes on the order or greater than the correlation length not only the surface disorder but also the disorder below the surface does have an influence. This is illustrated in figure 15, which again shows that the ion mass fraction distribution is directly correlated to the distribution of ε_s at the surface only for the sufficiently short times (corresponding to $W(t) \ll \ell$).

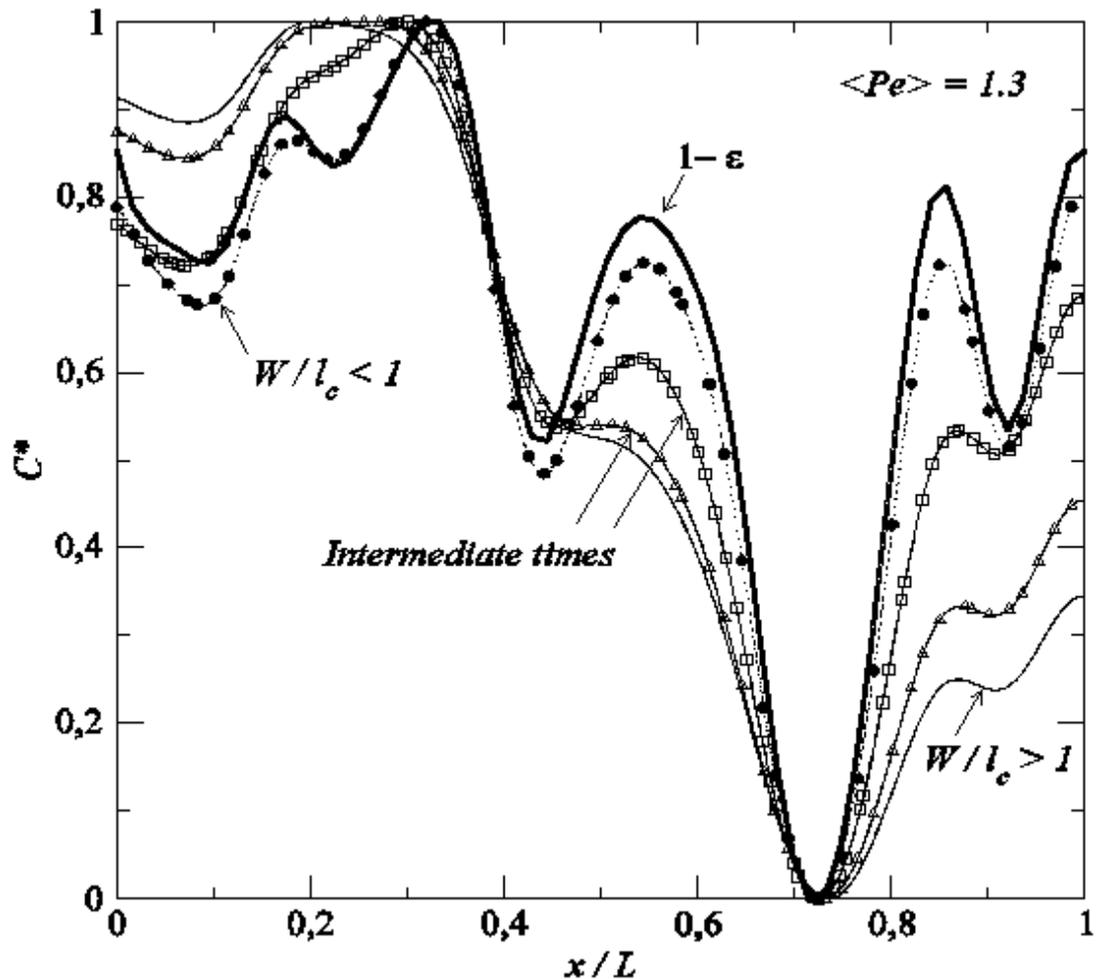


Figure.15: Isotropic porosity disorder. Ion mass fraction distribution at the surface at various times for $\langle Pe \rangle = 1.2$ at short times ($W/l_c < 1$), for the steady state regime (which corresponds to $W/l_c > 1$) and at two intermediate times. The plotted solid volumetric fraction $1-\varepsilon$ is the solid volumetric fraction at the surface. The amplitude ratio C_{max}/C_{min} is 1.007 for the curve $W/l_c < 1$, 1.04 for the curve $W/l_c > 1$ and 1.03 for the curves corresponding to the two intermediate times.

This is also illustrated in figure.16, which shows the evolution of correlation coefficient $\chi_\varepsilon(t)$ between the solid phase volumetric fraction at the surface and the distribution of the reduced ion mass fraction C^* at the surface.

We have also plotted in figure. 16, the evolution of correlation coefficient

$$\chi_f(t) = \frac{\int_0^L (C^* - \bar{C}^*)(C_f^* - \bar{C}_f^*) dx}{\sqrt{\int_0^L (C^* - \bar{C}^*)^2 dx} \sqrt{\int_0^L (C_f^* - \bar{C}_f^*)^2 dx}} \quad (22)$$

Where C_f^* is the steady –state reduced ion mass fraction; this coefficient is computed for the distributions at the surface ($y = L$). These plots show that the distribution is correlated to the distribution of ε_s at the surface at short times and to the steady-state distribution at longer times.

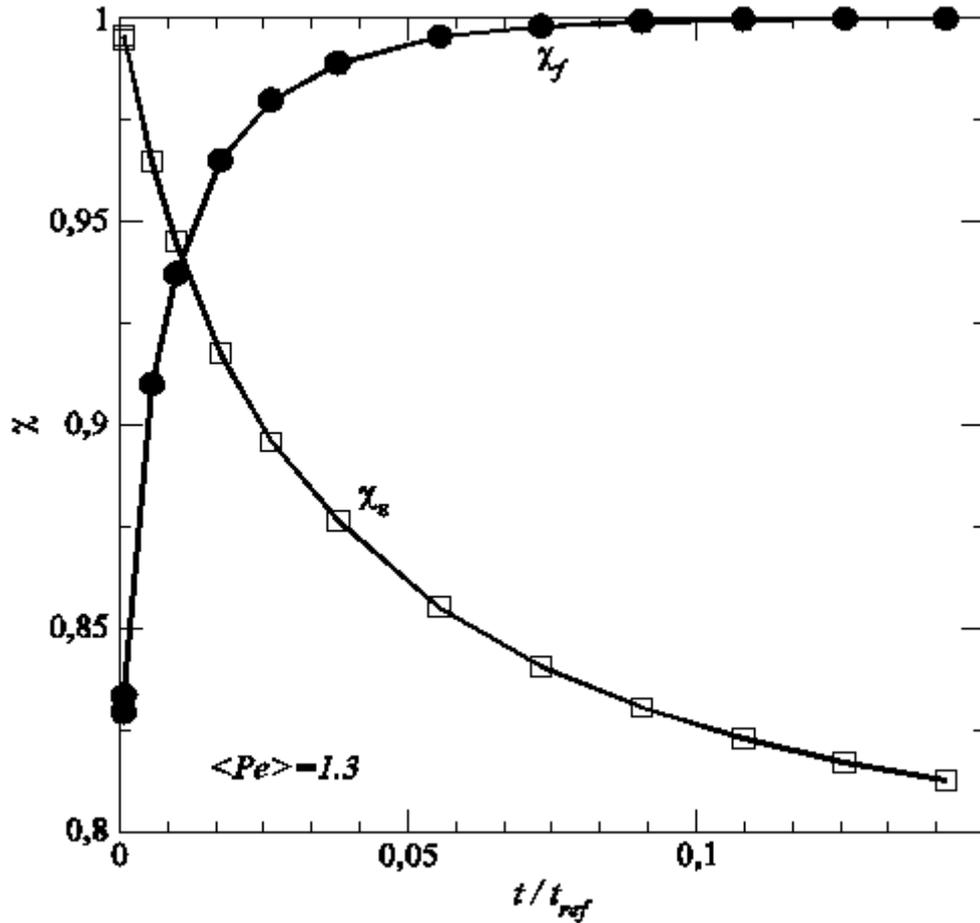


Figure.16: Isotropic porosity disorder. Variation of correlation coefficient between the reduced ion mass fraction distribution at the surface at time t and the solid phase volumetric fraction distribution at the surface (χ_ε) and between the reduced ion mass fraction at the surface at time t and the steady-state reduced ion mass fraction distribution at the surface (χ_f) as a function of time for $\langle Pe \rangle = 1.3$. The reference time $t_{ref} = L^2/D_s^*$

It is interesting to observe again the decrease in the number of ion mass fraction local maxima at the surface between the situations where the correlation with the solid volumetric fraction at the surface is very high (six local maxima) and the situations corresponding to $W(t) \approx l_c$ or greater (only three well marked local maxima in figure.15 for the distribution corresponding to the steady state regime).

Figure 17 shows the influence of Peclet number on the ion mass fraction steady-state distributions. As can be seen, the situation is somewhat more complex than for the vertical layering. Contrary to the vertical layering, there is no strong correlation with the distribution of the solid volumetric fraction at the surface for the highest Peclet numbers considered.

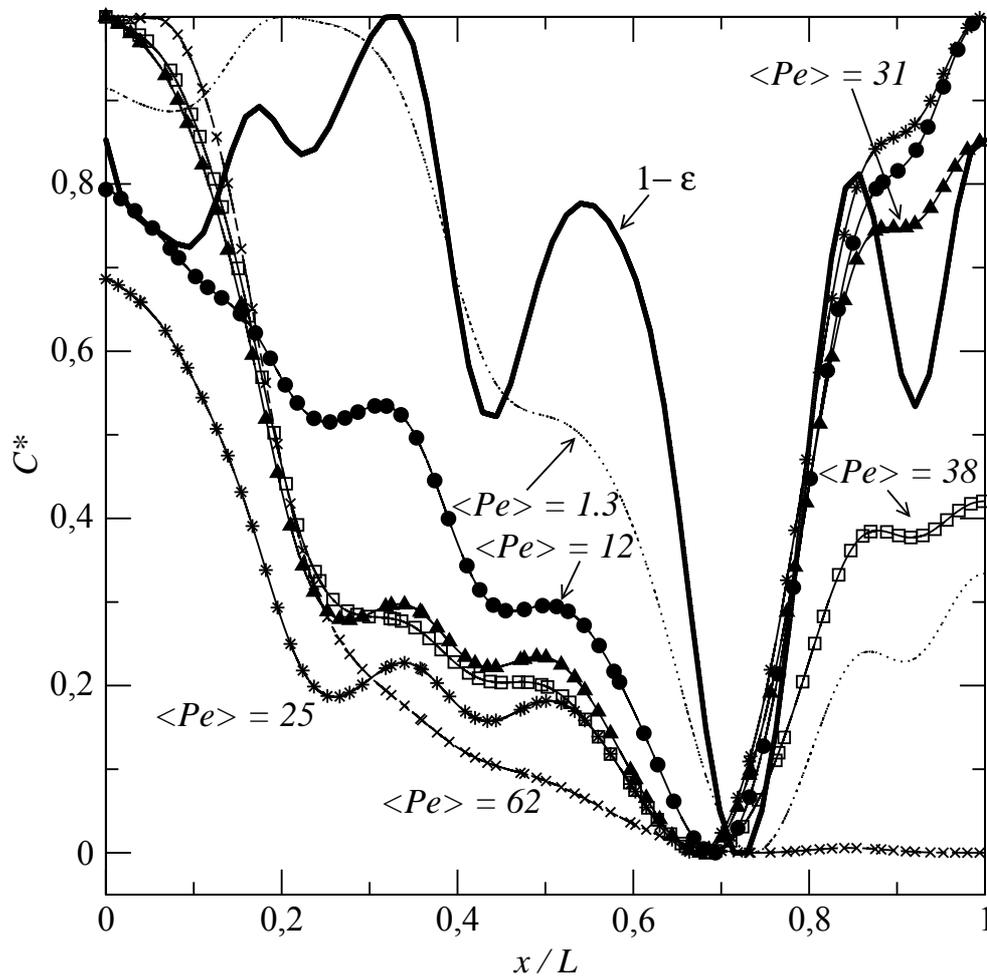


Figure.17: Isotropic porosity disorder. Variation of reduced ion mass fraction at the surface in the steady state regime for various Peclet numbers. The plotted solid volumetric fraction $1-\varepsilon$ is the solid volumetric fraction at the surface. The amplitude ratio C_{max}/C_{min} is 1.04, 1.32, 1.6, 1.8, 2.1, 3.2 and 43 for and 31412 for $\langle Pe \rangle = 1.3, 12, 19, 24, 31, \text{ and } 62$ respectively.

The transport in the region adjacent to the surface is subtler since the interstitial velocity field is here 2D. There are several noticeable points. The position of the absolute ion mass fraction maximum depends on Peclet number. It is on the left side of the surface for $\langle Pe \rangle = 1.3$. Then it moves on the opposite side of the surface at $x = L$ for the Peclet numbers in the range 10 to 25 et then return on the left side at $x = 0$ for the greater Peclet numbers tested. This is not surprising since the size of the peak region, and therefore the number of heterogeneities within the peak region changes with the Peclet number. For example, for a sufficiently large Peclet number, it is expected that the position of ion mass fraction maximum coincides with the porosity absolute minimum at the surface, which seems in agreement with the displacement of the ion mass fraction maximum toward this point as the Peclet number is increased from 38 to 62 in figure.17. It can be also seen that the steady-state distribution is in fact characterized by only one maximum for a sufficiently high Peclet number ($\langle Pe \rangle = 62$ in figure.17). It can be also noticed that the ion mass fraction contrast C_{max}/C_{min} increases sharply with the Peclet number (see caption of figure.17). Thus in fact only one efflorescence spot is expected when the Peclet is sufficiently high and the initial concentration is low enough for the crystallization concentration to be reached after a sufficient period of evaporation (= i.e. when the structure of ion mass fraction distribution at the surface is close to the steady state distribution).

5.2. Permeability isotropic disorder

The porosity is constant ($\varepsilon = 0.375$) and the permeability is variable over the same range as considered for the vertical layering case, i.e. in the range $[7.5 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 - 7.5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2]$. Owing to the importance of advection in this problem, it is interesting to look first at the structure of velocity field, noting here that the interstitial and Darcy' velocity fields present the same structure since the porosity is constant. As can be seen from Figure 18, the zones of lower permeability correspond to zones of lower velocities whereas the zone of greater permeabilities corresponds to zones of greater velocities.

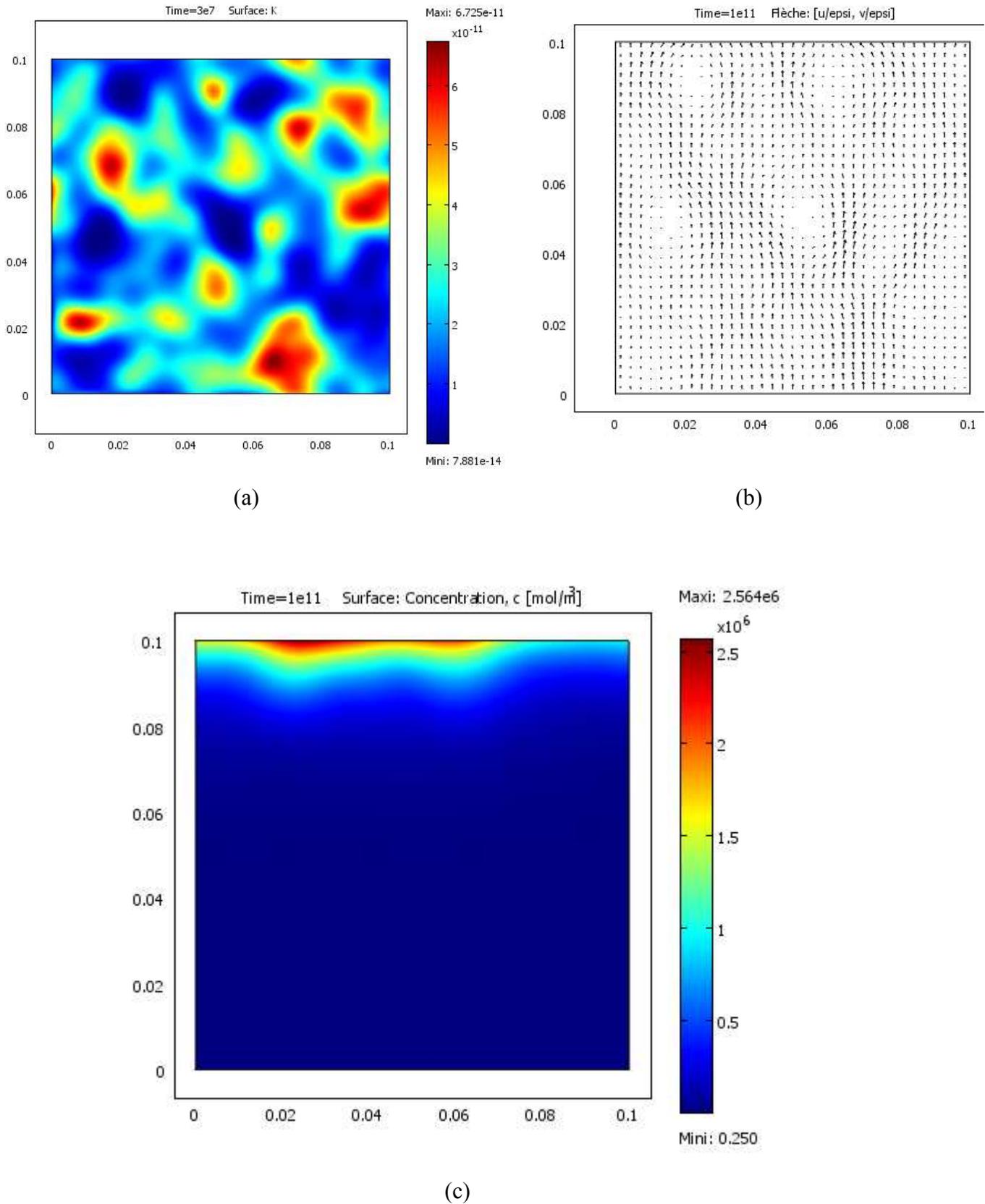


Figure.18: *Isotropic permeability disorder. a) permeability field, b) interstitial velocity field, c) example of ion mass fraction field (corresponding to the steady-state regime for $\langle Pe \rangle = 12$.)*

As illustrated in figure. 19, the velocity field near the surface shows four convergent stagnation points (points SPC1, SPC2, SPC3 and SPC4 in figure.19) and three divergent stagnation points (points SPD1, SPD2, SPD3 in figure.19). As shown in figure. 19, the convergent (divergent respectively) stagnation points corresponds to pressure local minimum (maximum respectively) at the surface.

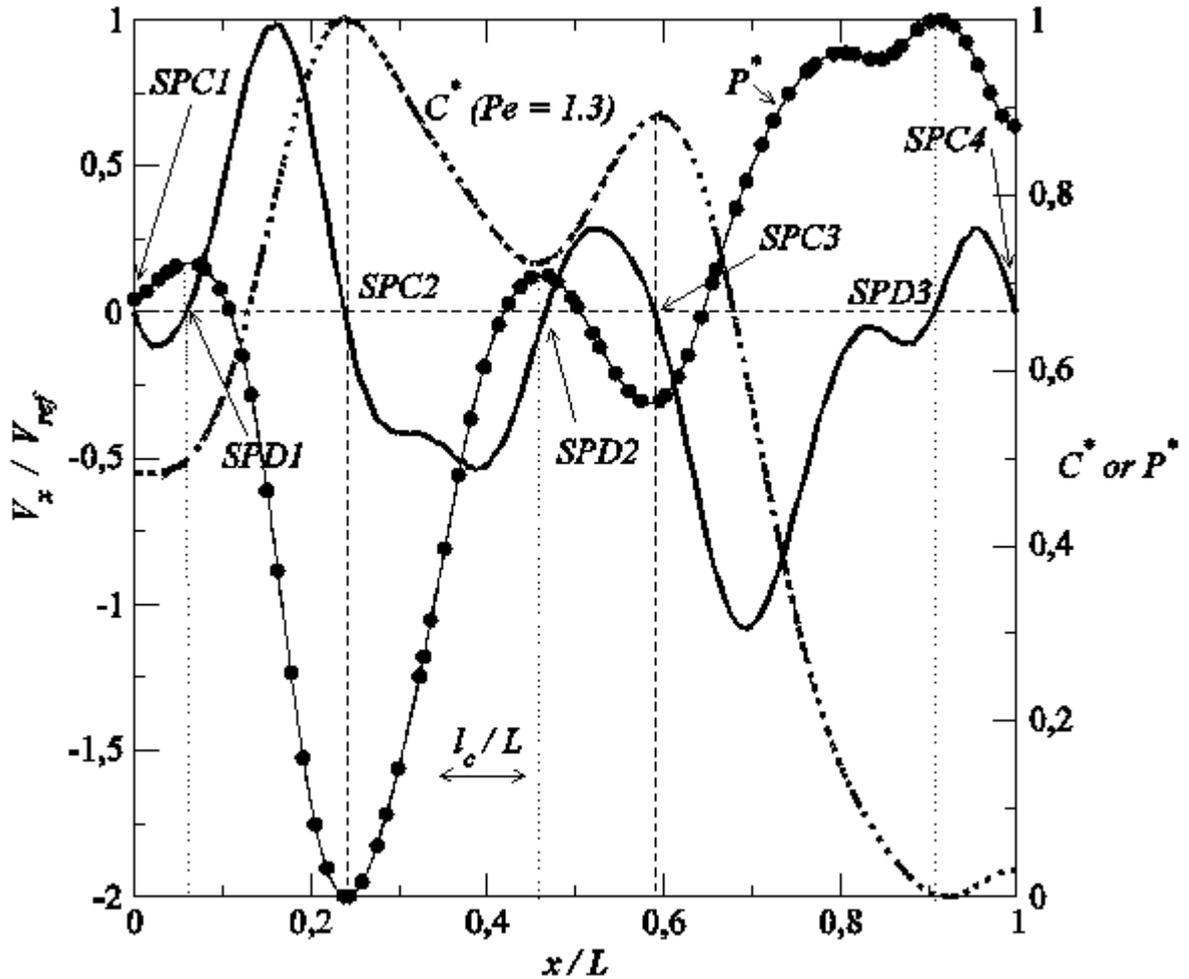


Figure 19: *Isotropic permeability disorder. Darcy's velocity component in x direction as a function of x below the surface ($y = 0.99 L$) $V_{ref} = j / \rho_\ell$. The distribution of reduced ion mass fraction C^* is the steady-state distribution for $Pe = 1.3$. The reduced pressure distribution is the one at the surface ($y = L$). SPC and SPD stands for convergent and divergent stagnation points respectively.*

Let's now look at the evolution of concentration profile at the surface pour the case $Pe = 1.3$. As can be seen from figure.20, there are 6 ion mass fraction local maximums at short times, i.e. when $W \ll l_{cx}$.

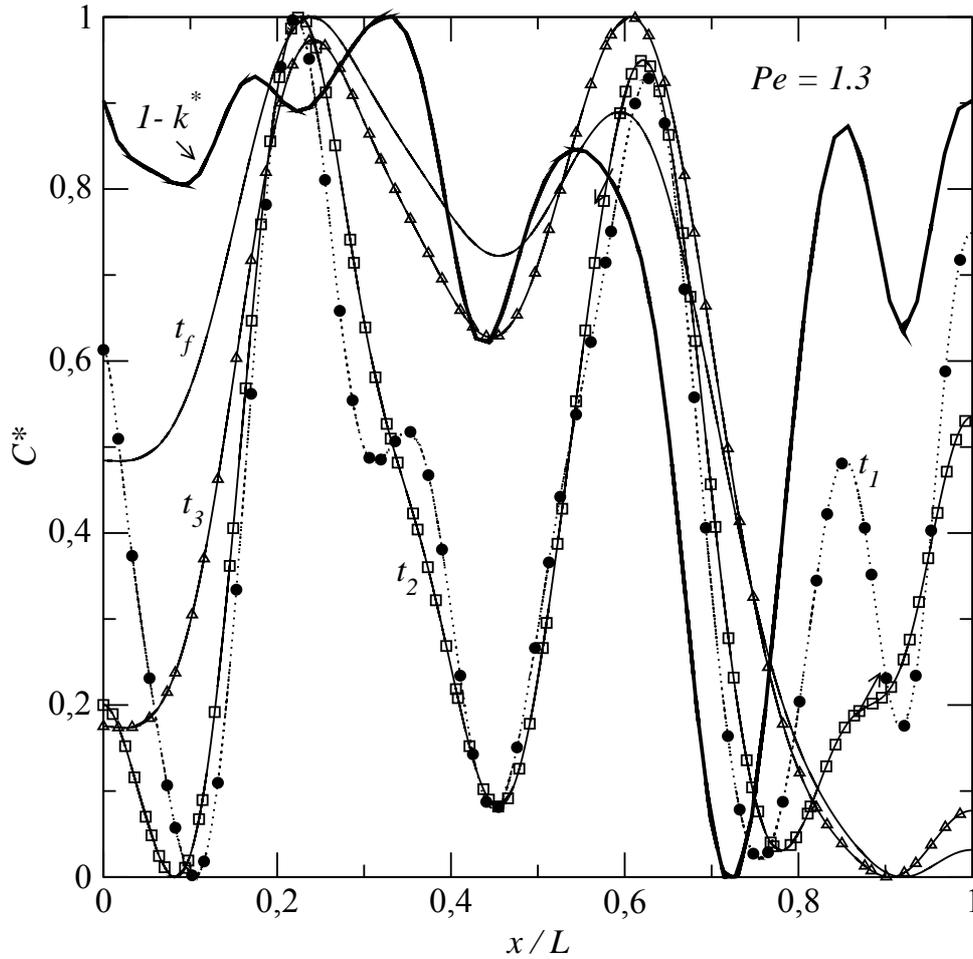


Figure.20: *Isotropic permeability disorder. Ion mass fraction distribution at the surface at various times for $Pe = 1.3$ at different times: $t_1 =$ short time, $t_f =$ steady state, t_2 and t_3 intermediate times. The plotted function $1-k^*$ is obtained using the reduced permeability at the surface. The amplitude ratio C_{max}/C_{min} is very close to 1 for $t = t_1, t_2, t_3$ and equal to only 1.011 for $t = t_f$.*

Thus the number of maximum at short times is equal to $L / 2l_{cx}$. It can be expected in this case that the ion mass fraction distribution is highly correlated with the distribution of the filtration velocity toward the surface right below the interface and this is shown in figure.21. However the correlation is negative that is the ion mass fraction maxima correspond to the velocity minima, which about corresponds to the convergent stagnation points depicted in figure.19. Thus again, the transversal advective transport plays a crucial role in this problem. As can be seen also from figure.21, the ion mass fraction distribution at the surface at very short times is not directly correlated to the distribution of permeability (or more exactly to $1-k^*$) at the surface.

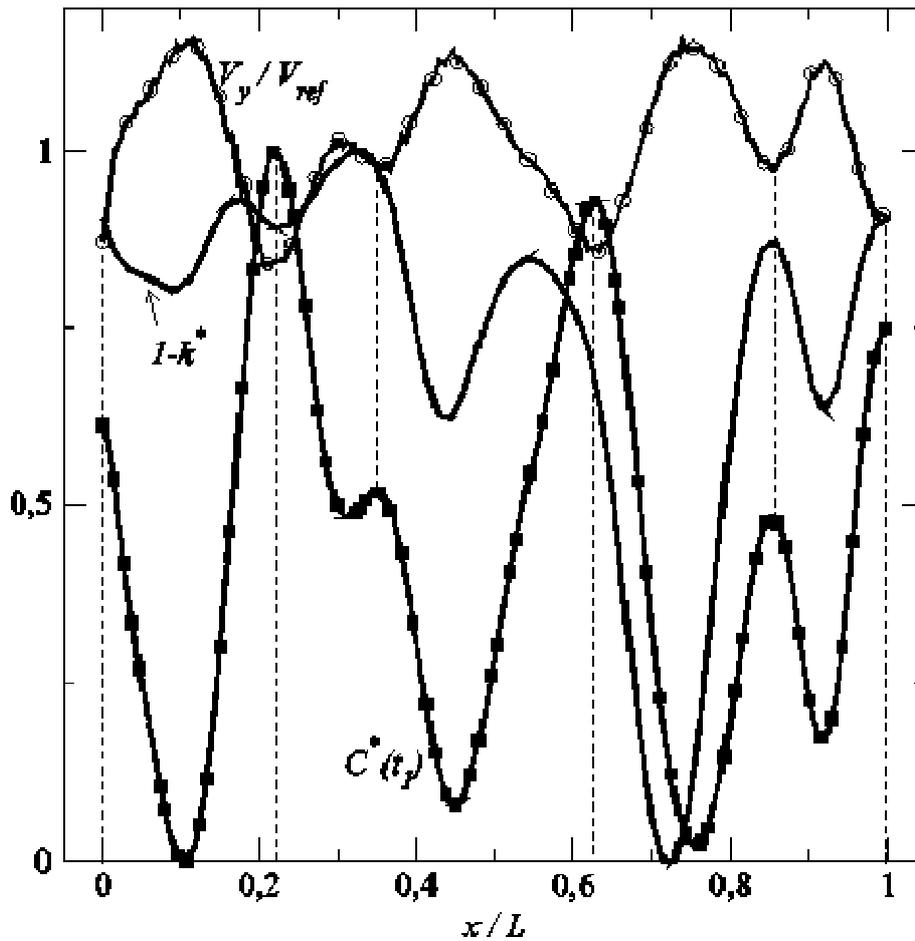


Figure.21: *Isotropic permeability disorder. Filtration velocity y component distribution right below the surface ($y=0.99$); $V_{ref} = j / \rho_l$ and reduced mass fraction distribution at the surface at short time ($Pe = 1.3$).*

This could be expected since the velocity field is affected by the distribution of permeability not only at the surface but within the porous material. As for the case of the vertical layering with permeability disorder, the amplitude of ion mass fraction distribution at the surface at short times is quite weak at short times, hence $C_{max} \approx C_{min}$. Thus again, other factors such as small variations in porosity or in the evaporation flux at the surface are likely to have much more effect on the localization of crystallization spots at short times than the variation in permeability.

As can be seen from figure. 20, the number of ion mass fraction local maxima decreases with times and becomes very rapidly equal to four, thus lower than the naive prediction $L / 2l_{cx} (= 6)$. As shown in figure.19, the ion mass fraction local maxima correspond to the pressure local minima (convergent stagnation points) whereas the ion mass fraction minima correspond to the pressure local maxima (divergent stagnation points).

In fact, it can be seen that there is two main local maxima in ion mass fraction, corresponding to convergent stagnation points SPC2 and SPC3. Thus, the formation of two main efflorescence spots only is expected here since the ion mass fractions corresponding to these two maxima are significantly greater than the ion mass fraction of the two other maxima.

Finally, figure.22 shows the steady-state distribution of ion mass fraction at the surface for various Peclet numbers. As can be seen, the number of ion mass fraction maxima is independent of Peclet number. The effect of the Peclet number is to increase the ion mass fraction contrast between the two main maxima (as also indicated in the caption of figure.22). Hence, for a sufficient high Peclet number, it is expected to see in fact the formation of only one efflorescence spot.

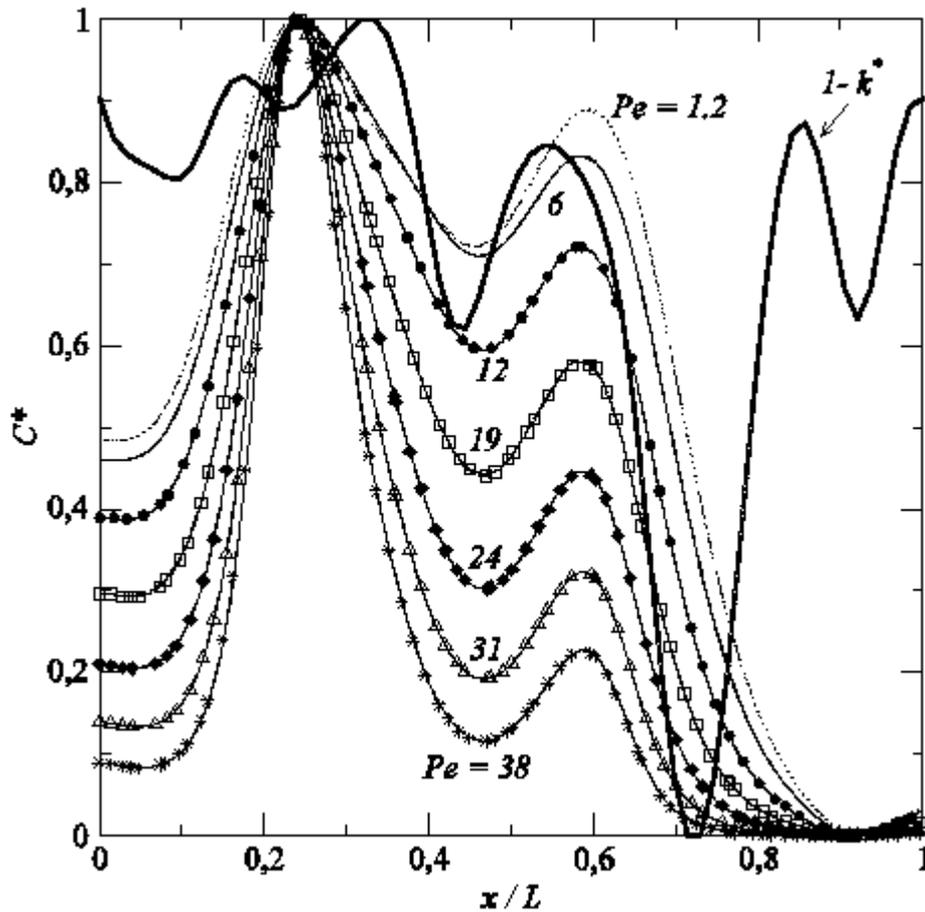


Figure.22: Isotropic permeability disorder. Variation of reduced ion mass fraction at the surface in the steady regime for various Peclet number. $1-k^*$ is computed with the reduced permeability at the surface.. The amplitude ratio C_{max}/C_{min} is 1.011, 1.31, 2.7, 7., 20., 59. and 185 for $\langle Pe \rangle = 1.3, 12, 19, 24, 31, 37$ and 62 respectively.

IV. Summary and conclusion

We explored numerically the impact of porosity and permeability heterogeneities on the ion concentration maxima at the evaporative surface of a porous medium under the so-called evaporation-wicking situation assuming a uniform evaporation flux distribution at the surface. The drying situation is addressed in the companion paper (Hidri et al. 2013). The characterisation of ion concentration maxima is seen as an important issue since the concentration maxima are the possible places of efflorescence incipient spots at the surface.

Two main types of heterogeneities were considered: vertical layering and isotropic disorder. The Darcy's scale disorder has a significant effect on the ion concentration field through its impact on the velocity field, which is a crucial aspect in this problem owing to the importance of advection effects on ion distribution within the porous medium.

The porosity disorder has no effect on the filtration velocity but a direct effect on the average interstitial velocity, which is the velocity that matters for the ion transport. The permeability disorder has a direct impact on the filtration velocity field and therefore also on the average interstitial velocity field.

The ion concentration is first characterized by the formation of a region of high concentration adjacent to the evaporative surface: the peak region. Depending on the size of this region with respect to the typical length scale of heterogeneity distribution, i.e. the correlation length in our study, various situations are encountered.

For example, the concentration maxima are almost perfectly anticorrelated with porosity distribution at the surface when the size of the peak region is small compared to correlation length whereas the number of concentration maxima is less than the number of porosity minima when the size of peak region is greater than the correlation length.

The impact of permeability disorder was found to be quite weak at short times for the condition of our simulations but quite significant at longer times. The distribution of concentration maxima at longer times was found to be directly correlated to the number of convergent stagnation points near the evaporative surface. It would thus be interesting to study the statistics of stagnation points. This was however left for a future study.

Except in the case of the porosity disorder when the size of the peak region is small compared to the correlation length, the number of concentration maxima is much less than the naïve prediction $L / 2l_c$, where l_c is the correlation length and L the size of porous domain. For example, only one crystallization spot is expected for sufficiently high Peclet numbers for the two types of isotropic disorder considered in the study.

The impact of Peclet number on the position and number of maxima at the surface in the long time regimes depends on the type of disorder. For example the position of the absolute maximum changes with Peclet number in the case of the isotropic porosity disorder whereas the position of this maximum as well as the position of other maxima do not change in the case of the permeability disorder.

We did not consider situations in which both the porosity and the permeability vary. It is well known that there is no general relationship linking the permeability and the porosity except for some particular subclasses of porous medium. However, some situations can be anticipated from the results reported in our study. For example if the porosity and the permeability are highly positively correlated in the case of vertical layering, the point of first crystallization will be the point of lowest porosity (and therefore also of lowest permeability) since both disorders lead to the same position of absolute maximum in ion concentration. When the two fields are not highly correlated or are negatively correlated, various situations can be expected depending on the relative magnitudes of permeability disorder $\Sigma_K = \frac{K_{\max} - K_{\min}}{\bar{K}}$ and porosity disorder

$\Sigma_\varepsilon = \frac{\varepsilon_{\max} - \varepsilon_{\min}}{\bar{\varepsilon}}$. For instance, the porosity disorder may have the greatest impact and control the localization of crystallization spots as in the heterogeneous column experiment discussed in (Veran-Tissoires et al. 2012b). The various situations can be studied and analyzed along the same lines as the simpler situations studied in the present study.

Chapitre 3:

Influence du milieu poreux sur le temps d'apparition du premier cristal à l'interface d'un milieu poreux dans le cas de séchage

I. Introduction :

Dans ce chapitre nous allons nous intéresser à la modélisation de séchage en présence du sel dissous. Au cours du séchage d'un échantillon, le phénomène qui se produit est le dépôt de sel à la surface. Cette cristallisation résulte d'un processus d'évaporation. Notre objectif au cours de cette étude est de mettre en évidence les facteurs qui influencent l'apparition du premier cristal à la surface de milieu poreux. Ainsi, nous développons un modèle d'écoulement et de transport de sel en situation de séchage et dans le cadre d'une approche classique de continuité de milieu poreux. Diverses études se sont déjà intéressées à cette approche classique, citons par exemple Buenfeld et al. (1995), Mayer et Wittmann (1996), Puyate et Lawrence (1999) et Huinink et al. (2002.a). Dans ces travaux les paramètres des modèles sont considérés comme des valeurs moyennes dans tout l'échantillon. Dans ce chapitre nous souhaitons observer, quantifier et analyser le couplage qui existe entre plusieurs facteurs négligés dans les travaux antérieurs. En présence de sel dissous, les propriétés du modèle de transport dans le séchage subissent des modifications. Le premier paramètre concerné par ces modifications est le coefficient de transfert de masse extérieur qui varie en fonction de la fraction massique à l'interface de l'échantillon.

Le travail présenté dans ce chapitre est présenté sous forme d'article dans : F. Hidri, N. Sghaier , H. Eloikabi , M. Prat , S. Ben NASrallah. «"POROUS MEDIUM COFFEE RING EFFECT AND OTHER FACTORS AFFECTING THE FIRST CRYSTALLISATION TIME OF SODIUM CHLORIDE AT THE SURFACE OF A DRYING POROUS MEDIUM"

Comme second paramètre, nous notons la variation du coefficient de diffusion effectif du sel en solution dans l'échantillon avec la saturation. Nous avons étudié aussi, l'effet de la taille des billes, la sursaturation, les variations de porosité dans un premier temps avec la distance qui la sépare du bord de l'échantillon et ensuite avec le diamètre des billes et enfin l'influence de la répartition non uniforme de la densité de flux d'évaporation à la surface du milieu poreux.

Dans un premier temps dans ce travail, nous allons présenter le dispositif expérimental utilisé et les résultats obtenus au cours de ces expériences. Une étude numérique nous permettra alors d'expliquer au mieux ces différents phénomènes de localisation et d'estimation de temps d'apparition de premier cristal à la surface du milieu poreux.

II. Expérience :

L'expérience consiste à faire sécher un échantillon initialement saturé par une solution saline. Le milieu poreux modèle étudié est non consolidé, il est composé d'un empilement de billes qu'il est donc nécessaire de placer dans un contenant cylindrique creux en téflon. Le sel considéré est le chlorure de sodium, NaCl. Le but de ces expériences est de déterminer le temps d'apparition du premier cristal à la surface du milieu poreux ceci en faisant varier la taille des billes à l'intérieur du cylindre.

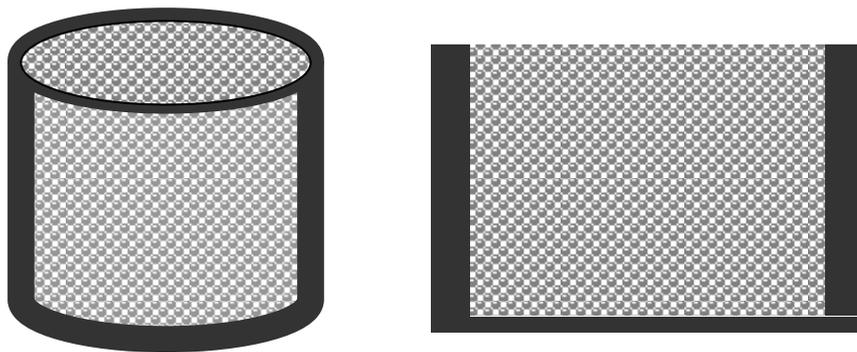


Figure 1 : Représentation schématique des échantillons homogènes étudiés

1. Description du dispositif expérimental :

Les échantillons poreux utilisés au cours de ces expériences sont des billes sphériques de verre hydrophiles. Afin d'étudier l'influence de la taille des billes sur l'apparition du premier cristal, des expériences ont été effectuées pour différents diamètres de billes. Six gammes de tailles de billes ont été utilisées durant ces expériences. La première gamme de diamètres de bille varie de [5-50 μm], la deuxième de [50-62 μm], la troisième de [100-160 μm], la quatrième de [200-250 μm], la cinquième de [250-270 μm] , et finalement des billes de diamètre 300 μm .

Le contenant de forme cylindrique est de 20 mm de diamètre et de 10 mm de hauteur et il est ouvert à l'air sec vers le haut. L'échantillon est placé dans une enceinte en plexiglas fermée et régulée en température, avec une température fixée à 30°C. Au fond de l'enceinte on pose du gel de silice afin de contrôler l'humidité relative. En effet, le gel de silice connu principalement sous forme de cristaux, bleus la plupart du temps, a la propriété d'absorber ou de rejeter de la vapeur d'eau en fonction de l'humidité relative de l'air souhaitée. Les cristaux sont bleus quand ils sont secs et deviennent roses au fur et à mesure qu'ils s'humidifient. L'humidité relative (HR) est fixée à sa surface à $3\pm 2\%$. L'échantillon est placé sur une balance reliée à un ordinateur qui permet un enregistrement automatique de la masse d'eau perdue toutes les 5 minutes. La température et l'humidité relative sont relevées par une sonde (RH, T) située en haut de l'enceinte, reliée à l'ordinateur qui permet l'enregistrement automatique de la température et de l'humidité relative toutes les 5 minutes. Le dispositif est complété par un appareil photographique placé en haut de l'enceinte afin d'assurer le suivi des efflorescences avec des photographies prises toutes les 5 minutes. Le dispositif expérimental ainsi décrit est schématisé sur la figure 2.

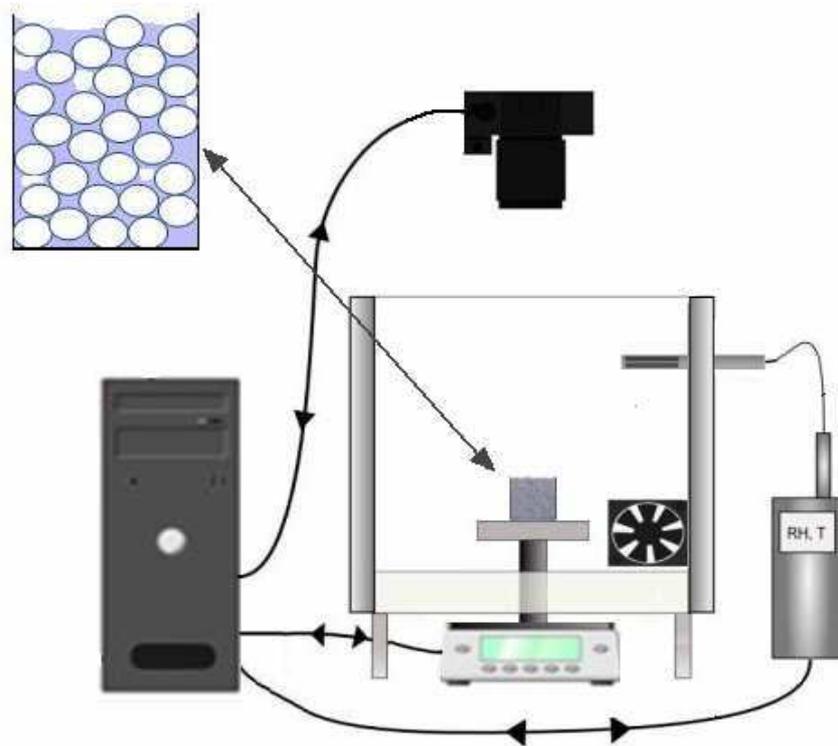


Figure 2 : Représentation schématique du montage expérimental

Ce milieu poreux modèle est saturé par une solution de NaCl. Quatre fraction massiques initiales C_0 sont réalisées durant ces expériences : $C_0=7\%$, $C_0=12.5\%$, $C_0=18\%$ et $C_0=25\%$. L'eau s'évapore à partir de ce milieu selon les conditions hygrothermiques de l'atmosphère environnante. Cette évaporation conduit à une augmentation de la fraction massique en sel jusqu'à atteindre la fraction massique de cristallisation C_{cris} , qui se traduit ici par la présence d'un dépôt de sel NaCl.

Nous nous intéressons dans cette partie au temps d'apparition du premier cristal en fonction de la taille de diamètre des billes. Quatre séries d'expériences ont été menées au cours de cette étude expérimentale réalisée par l'équipe du Laboratoire d'Etudes des Systèmes Thermiques et Energétiques de Monastir. Dans ces séries d'expériences, il s'agit de déterminer le temps de cristallisation t_{cris} (temps au quel la première cristallisation apparaît) pour chaque fraction massique initiale C_0 donnée et pour différents diamètres de billes. Pour plus de détails sur ces expériences, se référer à Eloukabi (2013).

2. Résultats expérimentaux :

Les expériences ont été réalisées pour différents diamètres de billes et différentes fractions massiques initiales C_0 . Quatre cas de différentes fraction massiques initiales C_0 vont être présentés au cours de cette partie: $C_0=7\%$, $C_0=12.5\%$, $C_0=18\%$ et $C_0=25\%$ avec des diamètres de billes de l'échantillon différents. Notre objectif est de déterminer le temps d'apparition du premier cristal à la surface de l'empilement de billes dans ces différents scénarios.

En cours de séchage, la fraction massique de la solution augmente jusqu'à atteindre la fraction massique de cristallisation au-delà de laquelle, après l'évaporation de l'eau de la solution, une partie du sel revient à l'état solide. Cela entraîne des dépôts de sel à la surface de l'échantillon. Ce moment-là correspond au temps de cristallisation. Les temps expérimentaux de début des efflorescences sont les temps d'apparition de la première cristallisation, estimés à partir des photographies de la surface du milieu poreux de l'empilement de billes qui sont prises toutes les 5 minutes. Le cristal devrait donc être plus grand que 1 pixel pour qu'il puisse être détecté. Ainsi, ils ne sont donc pas définis de façon précise car le premier cristal peut apparaître entre deux images ($t \pm \Delta t$, où Δt est l'intervalle entre deux photographies).

La figure 3 illustre les résultats expérimentaux du temps de première cristallisation à la surface du milieu poreux des différents scénarios envisagés.

La première remarque et la plus évidente, concerne les temps expérimentaux de cristallisation durant le séchage de l'échantillon. Ce temps de cristallisation est plus lent pour la fraction massique initiale C_0 la plus petite. En comparant par exemple les deux cas de fraction massique initial $C_0=7\%$ et $C_0=25\%$, on remarque que le temps de cristallisation de $C_0=7\%$ est presque le double de $C_0=25\%$. L'apparition du premier cristal est donc de plus en plus lente si on commence par une fraction massique initiale de plus en plus petite.

On note aussi sur ce même graphe un autre résultat inattendu. La dépendance du temps d'apparition du premier cristal avec la taille des billes: si on varie la taille du diamètre des billes de l'échantillon de $d=300\mu\text{m}$ à $d=27.5\mu\text{m}$ le temps de cristallisation va augmenter. Cette augmentation du temps d'apparition du premier cristal dépendra aussi de la fraction massique initiale C_0 . Par exemple pour une fraction massique initiale $C_0=7\%$, le temps de cristallisation passe au double si on remplace les billes de diamètre $d=300\mu\text{m}$ par des billes de $d=27.5\mu\text{m}$. Par contre pour une fraction massique initiale

$C_0 = 25\%$, cette élévation est moins importante. Cet effet est particulièrement significatif pour les billes de petites tailles. Cependant, cela est en opposition avec l'analytique théorique présentée par Guglielmini et al (2008) et aux simulations numériques de Sghaier et al (2007). Ces deux études ont en effet montré que le temps d'apparition du premier cristal est indépendant de la taille des billes tout au long de la première phase de séchage et de production des efflorescences à la surface de l'échantillon, ce qui n'est pas le cas dans ces nouvelles expériences.

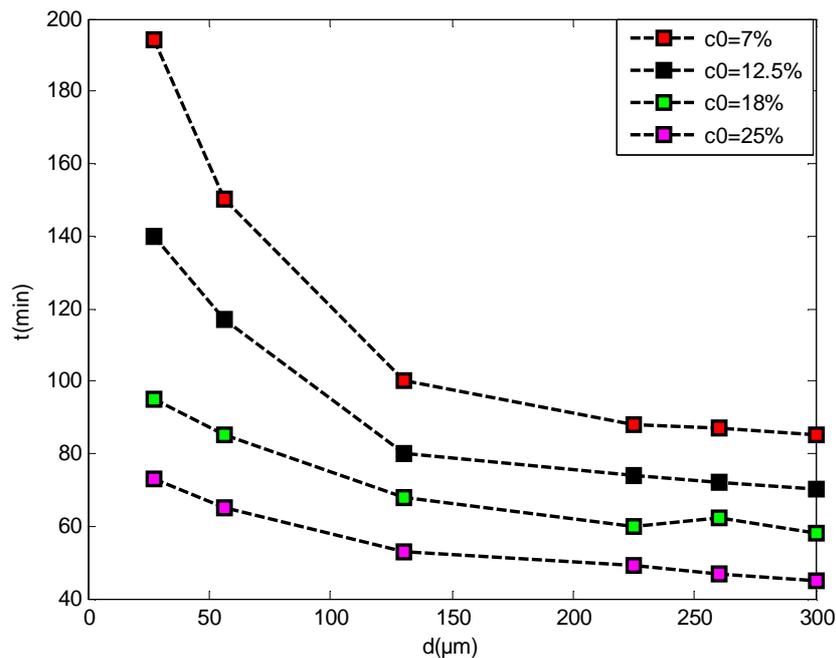


Figure 3: Temps expérimentaux de première cristallisation à l'interface de l'échantillon en fonction du diamètre de billes pour différentes fractions massiques initiales C_0

Cette expérience illustre la forte influence de la fraction massique initiale et de la taille des diamètres des billes sur le temps de cristallisation à la surface de milieu poreux. Afin d'analyser et de préciser ces résultats, nous nous proposons dans ce qui suit de mener une étude théorique analytique et une étude numérique des milieux et des phénomènes observés. L'objectif recherché est de comprendre la relation entre le temps de première cristallisation avec la taille des billes du milieu et avec la fraction massique initiale. Ces travaux analytique et numérique nous permettront aussi de préciser les processus d'écoulement et de transport dans le milieu poreux en cours de séchage.

III. Résolution analytique:

Nous cherchons dans cette partie de notre étude à déterminer analytiquement le temps de première cristallisation en situation de séchage. Pour prévoir ce temps Guglielmini et al (2008) proposent un modèle 1D plus général basé sur le modèle proposé par Huinink et al. en 2002. Leurs études portent un intérêt particulier à l'évolution de la fraction massique maximale au cours du temps, afin de pouvoir prédire sous quelles conditions la première cristallisation va avoir lieu. Ce temps de première cristallisation correspond à l'instant où la fraction massique à la surface de l'échantillon atteint la fraction massique de cristallisation C_{cris} . En faisant les hypothèses suivantes :

- Le champ de saturation est uniforme dans le temps et dans l'espace.
- Le coefficient de diffusion effective D_s^* est constant et ne dépend pas de la saturation S .
- Les propriétés du fluide sont supposées constantes et ne dépendent pas de la fraction massique C .
- La densité du flux d'évaporation j est constante dans l'espace et dans le temps, c'est à dire que l'effet de la fraction massique sur la pression de saturation à la surface est négligé.

Cette solution analytique s'écrit comme suit :

$$\sigma \cdot C_{sat} = C_0 \left[1 + \frac{P_e^2 \tau}{(1 - P_e \tau)^2} \right] \quad (1)$$

Où τ est un nombre adimensionnel de temps de cristallisation $\tau = \frac{t D_s^*}{L^2}$, σ est la

sursaturation $\sigma = \frac{C_{cris}}{C_{sat}}$, Pe est le nombre de Peclet $Pe = \frac{U_{int} \times L}{D_s^*}$.

U_{int} , C_{sat} , C_{cris} , et D_s^* , sont respectivement la vitesse interstitielle, la hauteur de l'échantillon, la fraction massique de saturation pour NaCl $C_{sat}=26.4\%$, la fraction massique où commence la cristallisation et le coefficient de diffusion effective, tous calculés au début de séchage à $t=0$.

L'équation à résoudre se résume à une équation de second degré en τ . Cette équation a une solution analytique de la forme :

$$\tau = \frac{-b - \sqrt{\Delta}}{2 \times a}, \text{ Avec } a = Pe^2, b = \frac{Pe^2 - 2Pe(1 - C_0)}{(1 - C_0)} \text{ et } \Delta = b^2 - 4a$$

A partir de cette relation, nous pouvons déduire le temps de cristallisation t_{cris}

$$t_{cris} = \frac{\tau \times D_{s_s}^*}{L^2} \quad (2)$$

La solution analytique du temps de première cristallisation est tracée pour un $\sigma=1$ sur la figure 4. Nous notons aussi, que l'équation (2) ne fait pas intervenir le diamètre des billes qui est un paramètre sensible pour le temps de première cristallisation des expériences. En comparant cette solution analytique avec celle expérimentale pour le cas de diamètre de billes $d=300\mu\text{m}$ par exemple sur la figure 4. Nous y remarquons que la solution analytique surestime le temps d'apparition du premier cristal à la surface de l'échantillon par rapport à l'expérience. La différence entre les temps de cristallisation analytiques et expérimentaux est de plus en plus grande lorsque la fraction massique initiale C_0 diminue.

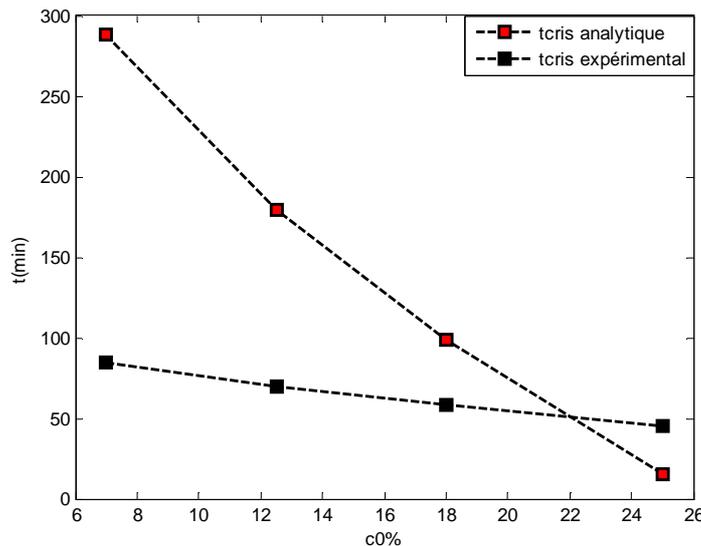


Figure 4: Temps expérimentaux et analytiques de première cristallisation à l'interface de l'échantillon en fonction de la fraction massique initiale C_0

Pour cette étude analytique plusieurs hypothèses simplificatrices ont été adoptées et peuvent expliquer cet écart avec l'expérience. Dans l'étude numérique qui va suivre nous allons retenir la formulation complète du problème, sans les hypothèses simplificatrices nécessaires à la résolution analytique, et ce afin de calculer un temps de cristallisation plus réaliste et donc certainement plus proche de celui mesuré dans les expériences de laboratoire.

IV. Simulation numérique:

Ces expériences nous ont fourni certaines informations sur le temps de première cristallisation à la surface de l'empilement de billes. Toutefois ces résultats ne permettent pas de connaître les différents mécanismes d'écoulement et de transport qui prennent place dans le milieu poreux au cours du séchage. Cette étude numérique viendra donc compléter notre vision des processus dans l'espace et dans le temps. Nous adoptons pour ce faire, une approche continue du milieu et des phénomènes et nous utilisons le logiciel COMSOL Multiphysics afin de résoudre les équations du problème ainsi posé et d'analyser les différents mécanismes en jeu.

- Formulation du problème

Au cours de cette partie nous cherchons à déterminer numériquement le temps de première cristallisation dans un échantillon au cours du séchage. Pour prévoir ce temps, nous devons résoudre l'équation spatio-temporelle de transport de sel dans le milieu poreux. Le temps de première cristallisation associé à ces simulations correspond alors à l'instant où la fraction massique à la surface de milieu poreux atteint la fraction massique de cristallisation C_{cris} . Ainsi, notre étude consiste à simuler le transfert de sels au cours d'un séchage lent, dans un milieu poreux modèle bidimensionnel en situation de séchage. Le modèle étudié est composé d'un empilement aléatoire de billes sphériques. Il est initialement saturé par une solution saline aqueuse. Le sel considéré est le chlorure de sodium (NaCl). La température est fixée à $T=30^{\circ}\text{C}$ et l'humidité relative à l'intérieur de l'enceinte est régulée à l'aide des gels de silice. L'humidité relative (HR) est fixée dans l'enceinte à 3%.

1. Transfert de masse

Lorsque le ciel δ de l'échantillon est suffisamment faible ou nul à la surface de l'empilement de billes, l'évaporation à la surface de l'échantillon est hétérogène. Le

flux total d'évaporation J , est un débit massique d'évaporation. Il exprime la masse d'eau qui s'évapore par unité de temps. La densité de flux d'évaporation en fonction de la distance à l'axe, r et de la fraction massique C à cette distance, $j(r, C)$, nous donne accès à la vitesse à laquelle l'eau arrive à l'interface en chaque point.

$$u(r, C) = \frac{j(r, C)}{\rho_s} \quad (3)$$

Où ρ_s est la masse volumique de la solution saline.

Le flux d'évaporation est imposé par la diffusion de la vapeur. Il peut ensuite être ramené à des densités de flux. En ce qui concerne le séchage étudié dans notre cas, $j(r, C)$ est la variable la plus sensible dans l'approximation de temps de première cristallisation et la localisation des efflorescences. Ce qui nous intéresse est de savoir où le séchage est le plus important, c'est-à-dire les zones où le plus d'eau liquide va passer sous forme vapeur. Pour le transport du sel, nous verrons aussi que la densité de flux d'évaporation est la variable la plus sensible.

Les variations de j à l'interface sont la conséquence de deux critères. D'une part, la distance r entre le centre et le bord de l'échantillon. D'autre part, la présence de sel dissout dans l'eau, puisque la pression partielle d'équilibre à l'interface liquide-gaz varie avec la fraction massique.

Une solution analytique du transport de vapeur dans l'enceinte nous a permis d'avoir la répartition du flux d'évaporation à la surface de l'échantillon en fonction du rayon r , $j(r)$ pour un ciel δ assez faible. La répartition de la densité de flux augmente avec le rayon r , plus on se rapproche du bord de milieu poreux, plus l'intensité du flux d'évaporation est importante. En se basant sur la géométrie du modèle : lorsque $r=0$ c'est le centre de l'échantillon et si $r=r_c$ on est en périphérie de l'échantillon. La solution analytique qui estime la variation spatiale du flux d'évaporation depuis la surface du milieu poreux vers le gel de silice, montre que la densité de flux d'évaporation est inversement proportionnelle à cette distance r . Plus la distance r est proche de bord plus l'évaporation est grande.

La variation spatiale de la densité de flux d'évaporation le long de l'interface s'écrit en se référant à Hu et Larson (2002)) :

$$j(r) = j_0 \left[1 - \left(\frac{r}{r_c} \right)^2 \right]^{(-\frac{1}{2})} \quad (4)$$

Où r_c est le rayon de cylindre, r est la distance radiale à partir du centre de la surface du milieu poreux et j_0 est un coefficient à calculer de l'intégrale de l'équation (4) $j_0 = \frac{J(r)}{2}$ le flux global d'évaporation.

Le flux total, $J(r)$, est calculé en intégrant cette densité de flux de l'équation (4) sur la surface du milieu poreux:

$$J(r) = \int_0^{r_c} \int_0^{2\pi} j(r) r dr d\theta \quad (5)$$

D'un autre côté, en présence de sel dissous dans l'eau, la fraction massique en sel modifie la pression partielle d'équilibre à l'interface liquide-gaz comme le montrent Robinson (1945) et Febvre (1982).

$$j(r, C) = h.(P_{vi}(C) - P_{v,\infty}) \quad (6)$$

Les fractions massiques en sel donnent des nouvelles conditions aux limites pour le calcul du champ de vitesses dans tout le domaine, Febvre (1982):

$$\begin{aligned} P_{vi}(C) &= P_{v(sat)} 10^{(2.49e-4 - 2.59e-3 \times C - 7.43e-6 \times C^2 - 2.66e-6 \times C^3)} \\ P_{v(sat)} &: \text{pression de vapeur saturante à l'équilibre} \\ P_{v,\infty} &= P_{Gel.selice} = 0.03 P_{v(sat)} \end{aligned} \quad (7)$$

La pression de vapeur saturante à l'équilibre est exprimée en fonction de la température T (°K) comme suit :

$$P_{v(sat)}(T) = 7.619e^{-2}(T - 273.15)^3 - 0.4365(T - 273.15)^2 + 66.78(T - 273.15) + 556.2$$

D'où $j(r, C)$ peut s'écrire en fonction du rayon de l'échantillon et de la fraction massique de la solution comme le montre l'équation (6), où h est le coefficient de transfert à la surface du milieu poreux. Dans notre modèle h varie spatialement sur toute la surface de milieu poreux et non pas au court du temps. Il s'écrit comme suit :

$$h(r) = \frac{j_0 \left[1 - \left(\frac{r}{r_c} \right)^2 \right]^{(-\frac{1}{2})}}{(P_{vi} - P_{v,\infty})} \quad (8)$$

Le coefficient de transfert $h(r)$ est déduit à partir des données expérimentales d'évaporation de l'eau pure, Eloukabi (2013). Ce choix d'eau pure est retenu pour que la cristallisation ne déséquilibre pas l'évaporation $\bar{h} = \bar{j}_{\text{exp}} / (P_{vi}(c) - P_{v,\infty})$, où

$\bar{j}_{\text{exp}} = -\frac{1}{A} \cdot \frac{dm}{dt} \Big|_{t=0}$, avec A, la surface de l'interface du milieu poreux et m, la masse de l'échantillon prise toutes les 2 minutes par la balance. D'après ces expériences d'eau pure $\bar{j}_{\text{exp}} = 10^{-4} \text{ kg} / \text{m}^2 / \text{s}$, ainsi $\bar{h} = \bar{j}_{\text{exp}} / (P_{vi}(C) - P_{v,\infty}) = 2.43 \cdot 10^{-8} \text{ kg} / \text{m}^2 / \text{Pa} / \text{s}$

On en déduit alors la variation spatiale $h(r)$ et massique $P_{vi}(C)$ de la densité de flux d'évaporation en fonction du rayon r et de la fraction massique C :

$$j(r, C) = 2.43 \cdot 10^{-8} \left[1 - \left(\frac{r}{r_c} \right)^2 \right]^{(-\frac{1}{2})} \times (P_{vi}(C) - P_{v,\infty}) \quad (9)$$

Cette approximation sera notre condition aux limites à la surface du milieu poreux pour le calcul de la vitesse d'écoulement au sein du modèle. Puisque cette relation est en fonction de la fraction massique, il y aura donc un couplage et nous tenons donc compte de la variation de la fraction massique à l'interface au cours de la simulation.

2. Modèle de séchage :

L'évolution de la saturation S à l'intérieur du milieu poreux durant le séchage est gouvernée par l'équation classique de Darcy en milieu non saturé tout en supposant que les effets de la gravité g (m²/s) sont non négligeables et aussi que la masse volumique de la solution saline ρ_s est constante au cours du temps, (kg .m⁻³) :

$$\varepsilon \rho_s \frac{\partial S}{\partial t} + \nabla(\rho_s V) = 0 \quad (10)$$

Le champ de vitesses de Darcy dans les pores s'écrit comme suit :

$$V = -\frac{k k_r(S)}{\mu} \nabla(P_l - \rho_s g) \quad (11)$$

Avec : k est la perméabilité intrinsèque du milieu poreux, estimée avec la formule de Kozeny-Carman $k = \frac{\varepsilon^3 d^2}{180 (1 - \varepsilon)^2}$, où ε est la porosité de milieu et d est le diamètre des billes.

k_r est la perméabilité relative du liquide. Pour un empilement aléatoire de billes monodisperses k_r est estimé par $k_r(S) = \frac{(S - S_c)^3}{(1 - S_c)^3}$ comme défini par Kaviany (1991).

S_c est la saturation correspondant au second seuil de percolation $S_c=0.1$ dans nos simulations, μ est la viscosité dynamique du liquide (Kg/m/s) et P_l est la pression dans la phase liquide qui est reliée à la pression capillaire P_c suivant l'équation (12) :

$$P_l = P_{atm} - P_c \quad (12)$$

P_{atm} est la pression atmosphérique de la phase gazeuse qui est supposée uniforme et prise égale à zéro par convention.

En substituant l'équation (10) dans (12) on obtient :

$$\varepsilon \rho_s C_w \frac{\partial P_l}{\partial t} + \varepsilon S \frac{\partial \rho_s}{\partial t} = \nabla \left(\rho_s \frac{k \cdot k_r(S)}{\mu} (\nabla P_l - \rho_s g) \right) \quad (13)$$

Où $C_w = \frac{\partial S}{\partial P_l} = - \frac{\partial S}{\partial P_c}$

Nous choisissons au cours de cette étude de travailler avec la pression de liquide P_l comme variable principale et non pas la saturation S . Cela s'explique par la coexistence de la zone saturée et non saturée dans le milieu poreux et aussi du fait de la variation spatiale de la porosité. La porosité dépend de la distance au bord de l'échantillon (on le verra en détail dans ce qui suit). Nous considérons donc dans notre modèle la pression du liquide comme variable principale d'autant plus qu'elle est plus facile à manipuler puisqu' elle est continue dans un milieu poreux non saturé de porosité variable ce qui n'est pas le cas de la saturation.

Du fait de la gravité, la pression peut devenir plus grande que P_{atm} , ce qui correspond à une zone saturée. L'équation qui gouverne la pression dans la zone saturée pour un fluide compressible est l'équation (14) qui s'écrit comme suit :

$$\varepsilon \rho_s \beta \frac{\partial P_s}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial \rho_s}{\partial c} \frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \left(\rho_s \frac{k}{\mu} \nabla (P_l - \rho_s g) \right) \quad (14)$$

Où β est le coefficient de compressibilité défini par $\beta = \frac{1}{\rho_s} \left(\frac{\partial \rho_s}{\partial P_l} \right)$

Pour obtenir une solution dans tout le domaine, zone saturée et zone non saturée, comme adopté par Bear et Verruijt (1987), nous combinons les deux équations précédente (13) et (14). Cela nous donne :

$$\varepsilon \rho_s (C_w + \beta) \frac{\partial P_l}{\partial t} + \varepsilon S \frac{\partial \rho_s}{\partial t} = \nabla \left(\rho_s \frac{k k_r(S)}{\mu} \nabla (P_l - \rho_s g) \right) \quad (15)$$

Avec $C_w=0$, $k_r=1$ et $S=1$ lorsque $P_l > 0$ (nous prenons par convention $P_{atm}=0$)

Nous pouvons réécrire l'équation (13) en supposant : $D(S) = \rho_s \frac{k k_r(S)}{\mu}$

$$\varepsilon \rho_s (C_w + \beta) \cdot \frac{\partial P_l}{\partial t} + \varepsilon S \frac{\partial \rho_s}{\partial t} = \nabla (D(S) \nabla (P_l - \rho_s g)) \quad (16)$$

Lorsque l'eau est présente dans un milieu poreux, le transport de l'eau est supposé suivre la loi de Darcy. La pression totale des gaz étant constante, l'écoulement de l'eau dépend du gradient de pression capillaire. Différentes expressions mathématiques ont été développées pour représenter la courbe caractéristique de rétention d'eau. Les plus utilisées dans la littérature sont celles de Brooks et Corey et Van Genuchten. Les modèles mathématiques doivent être suffisamment souples pour s'adapter à la texture et à la structure des différentes sortes de sols. Le modèle de pression capillaire mis en place par Van Genuchten (1980) et qui décrit les variations de la saturation en fonction de la pression capillaire a été retenu pour cette étude. La forme analytique du modèle de Van Genuchten permet de mieux rendre compte de l'existence du point d'inflexion sur les courbes et des changements de pente de la pression capillaire en fonction de la saturation. Elle exprime les variations de l'intensité des forces capillaires en fonction de la saturation. L'expression de ce modèle est donnée par l'équation (17):

$$\frac{S - S_c}{1 - S_c} = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{P_c}{P_{cref}} \right)^n \right]^m} \quad (17)$$

Où : $m = 1 - \frac{1}{n}$ et $P_{c.ref} = \frac{6(1-\varepsilon)\gamma}{\varepsilon d}$, γ est la tension superficielle $\gamma=72 \cdot 10^{-3}$ N/m pour

l'eau pure. Les paramètres n et S_c sont déterminés empiriquement à partir des données expérimentales des billes monodisperses de Dullien al (1988) et Dodds Srivastava (2006). D'après ces données expérimentales $S_c= 0.1$. Nous avons ensuite essayé d'ajuster la corrélation de Van Genuchten sur les données de Dodds Srivastava (2006). La figure 5 montre deux exemples de fitting pour les paramètres $n=20$ et $n=10$. L'ajustement de ces données expérimentales sur le modèle de Van Genuchten était difficile surtout lorsque la saturation devient faible. Le sol naturel qui est modélisé ici par des billes de verre n'est pas réellement monodisperse dans les expériences. Ceci qui nous amène à avoir une courbe de rétention moins plate pour la région de saturation intermédiaire en la comparant à un empilement de billes strictement monodisperse. Nous considérons dans toutes nos simulations présentées dans ce qui suit que $n=10$. Le coefficient de compressibilité de l'eau est pris égal à $\beta=4 \cdot 10^{-10}$ Pa⁻¹.

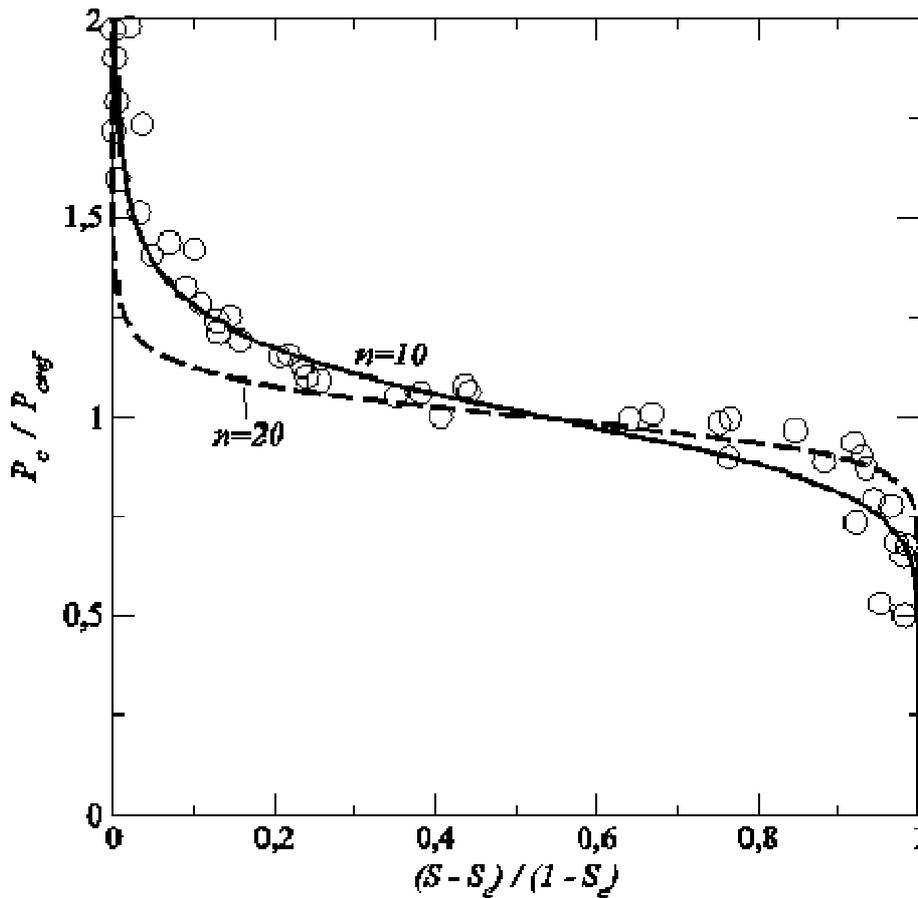


Figure 5 : Courbe de rétention d'eau pour différentes valeurs du paramètre n du modèle de Van Genuchten $n=10$, $n=20$ et les cercles correspondent aux mesures expérimentales présentées dans Dodds et Srivastava (2006) pour un empilement de billes monodisperses

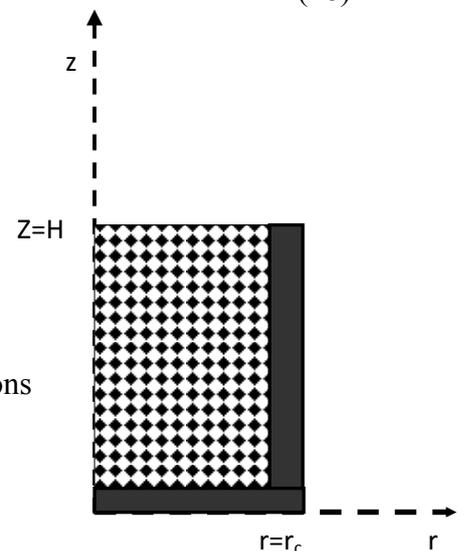
Revenons maintenant à l'équation (16) et en y négligeant la variation de la masse volumique avec la fraction massique de sel C , nous introduisons une nouvelle variable H $H = P_l - \rho_s g z$ pour des raisons numériques, l'équation (16) s'écrit alors :

$$\varepsilon \rho_s (C_w + \beta) \frac{\partial H}{\partial t} = \nabla (D(S) \nabla H) \quad (18)$$

Les conditions initiales pour le calcul du champ de pressions et la vitesses de Darcy à $t=0$ sont comme suit :

$$\begin{aligned} t=0 \quad H &= -\rho_s g z \\ V_o &= \frac{j}{\rho_s} = V_0 \end{aligned} \quad (19)$$

Les conditions aux limites pour le calcul de champ de pressions et de vitesses sont définies comme suit :



$$\begin{aligned}
 z=0 \quad \text{et} \quad r=0 \rightarrow r_c & \quad D(S) \nabla H \cdot n = 0 \\
 r=r_c \quad \text{et} \quad Z=0 \rightarrow H & \quad D(S) \nabla H \cdot n = 0 \\
 z=H \quad \text{et} \quad r=0 \rightarrow r_c & \quad D(S) \nabla H \cdot n = j
 \end{aligned} \tag{20}$$

Une fois que le champ H est déterminé, le calcul du champ de saturation S se fait à partir de la relation entre le P_c et S (l'équation 17) avec P_c=-H-ρ_{sg} z. La vitesse de filtration est ainsi calculée suivant la loi de Darcy suivante :

$$V = -\frac{k k_r(S)}{\mu} \nabla H$$

3. Modélisation du transport de sel dans un milieu poreux au cours du séchage :

Le transport de sel dans une solution aqueuse se fait à la fois par diffusion et par convection. L'équation (21) gouvernant le transport de sel dans la phase liquide s'écrit donc :

$$\frac{\partial(\varepsilon \rho_s S C)}{\partial t} + \nabla(\varepsilon \rho_s S U_{\text{int}} C) = \nabla(\varepsilon \rho_s S D_s^* \nabla C) \tag{21}$$

Où C est la fraction massique du sel dissous. D_s^{*} est le coefficient de diffusion effectif du sel dissous dans l'eau qui dépendra de la saturation S (Moldrup,2001). D_s^{*} est le coefficient de diffusion du sel dissous dans l'eau.

$$D_s^* = \varepsilon^{0.4} \left(\frac{S - S_c}{1 - S_c} \right)^{1.5} D_s \quad \text{où} \quad D_s = 1.3e^{-9} m^2 / s \tag{22}$$

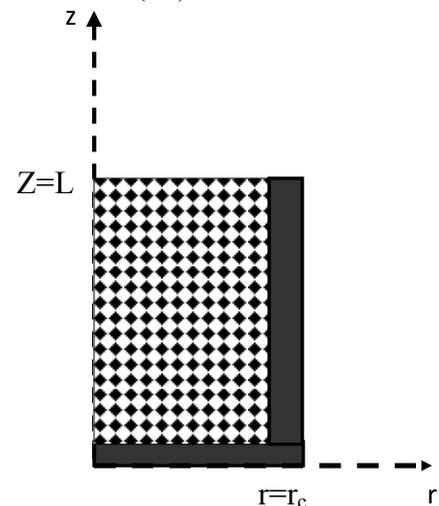
U_{int} est la vitesse interstitielle et V est la vitesse de Darcy $V = -\frac{k k_r(S)}{\mu} \nabla H$

$$U_{\text{int}} = \frac{V}{\varepsilon \cdot S} \tag{23}$$

Les conditions initiales de fraction massiques

et de vitesses interstitielles initiales à t=0 sont :

$$\begin{aligned}
 t=0 \quad C(z) &= C_0 \\
 U_{\text{int}_0} &= \frac{j(C_0, r)}{\rho_s(C_0)} = v_0
 \end{aligned} \tag{24}$$



Les conditions aux limites pour le transport de sel sont les suivants :

$$\begin{aligned}
 z = L \quad \text{et} \quad r = 0 \rightarrow r_c \quad & \varepsilon \rho_s S C(H) U_{\text{int}} - \varepsilon \rho_s S D_s^* \nabla C = 0 \\
 z = 0 \quad \text{et} \quad r = 0 \rightarrow r_c \quad & \varepsilon \rho_s S C(0) U_{\text{int}} - \varepsilon \rho_s S D_s^* \nabla C = 0 \\
 r = r_c \quad \text{et} \quad Z = 0 \rightarrow L \quad & \varepsilon \rho_s S C U_{\text{int}} - \varepsilon \rho_s S D_s^* \nabla C = 0
 \end{aligned} \tag{25}$$

Le modèle obtenu finalement pour le calcul du temps de première cristallisation dans le cas du transport de sel d'un milieu poreux homogène initialement saturé durant le séchage est un modèle couplé du transport de vapeur, de l'écoulement et du transport de sel. Le transport de vapeur est couplé à la fraction massique et donc au transport de sel, l'écoulement est couplé avec le transport de vapeur à partir du flux total d'évaporation à l'interface et enfin le transport de sel est couplé à l'écoulement par la vitesse calculée pour l'écoulement.

Les résultats de simulations du temps de première cristallisation et les facteurs qui les influencent sont présentés dans ce qui suit de ce chapitre.

V. Facteurs influençant le temps et la localisation des efflorescences à la surface de l'empilement de billes:

Nous allons nous intéresser à deux facteurs qui influencent le temps d'apparition et la localisation de la cristallisation à la surface d'un échantillon. Le premier facteur est la répartition de la densité de flux d'évaporation pour un ciel δ assez faible. Comme nous l'avons déjà discuté dans le chapitre 1 consacré à l'influence de la distribution de la densité de flux d'évaporation à grande échelle sur la localisation de la cristallisation à la surface d'un milieu poreux hétérogène, la cristallisation est localisée dans la région de forte évaporation. Cela s'explique par le fait que la forte évaporation au bord de l'échantillon induit un écoulement qui converge vers la périphérie où l'évaporation est plus intense et ce afin de compenser la perte d'eau. Ce qui conduit à un transport de sel plus important dans cette zone. La figure 6 illustre la répartition de la densité de flux d'évaporation à la surface de l'empilement de billes pour un ciel nul $\delta=0$. Nous présentons deux distributions de densité de flux d'évaporation à la surface, la première est supposée uniforme sur toute l'interface, et la deuxième est une répartition non uniforme qui correspond à un ciel nul, tel est le cas de nos expériences. Cette distribution de densité de flux d'évaporation est difficile à mesurer expérimentalement,

une solution analytique proposée par Hu et Larson (2002) donnée par l'équation 4 est utilisée dans notre étude. Nous notons ξ_j l'épaisseur de hausse variation de densité de flux d'évaporation au bord de l'échantillon. Dans ce cas la densité de flux d'évaporation est plus importante au bord du contenant qu'au centre comme le montre les travaux de Veran-Tissoires et al (2012a) et formulé dans la section transfert de masse.

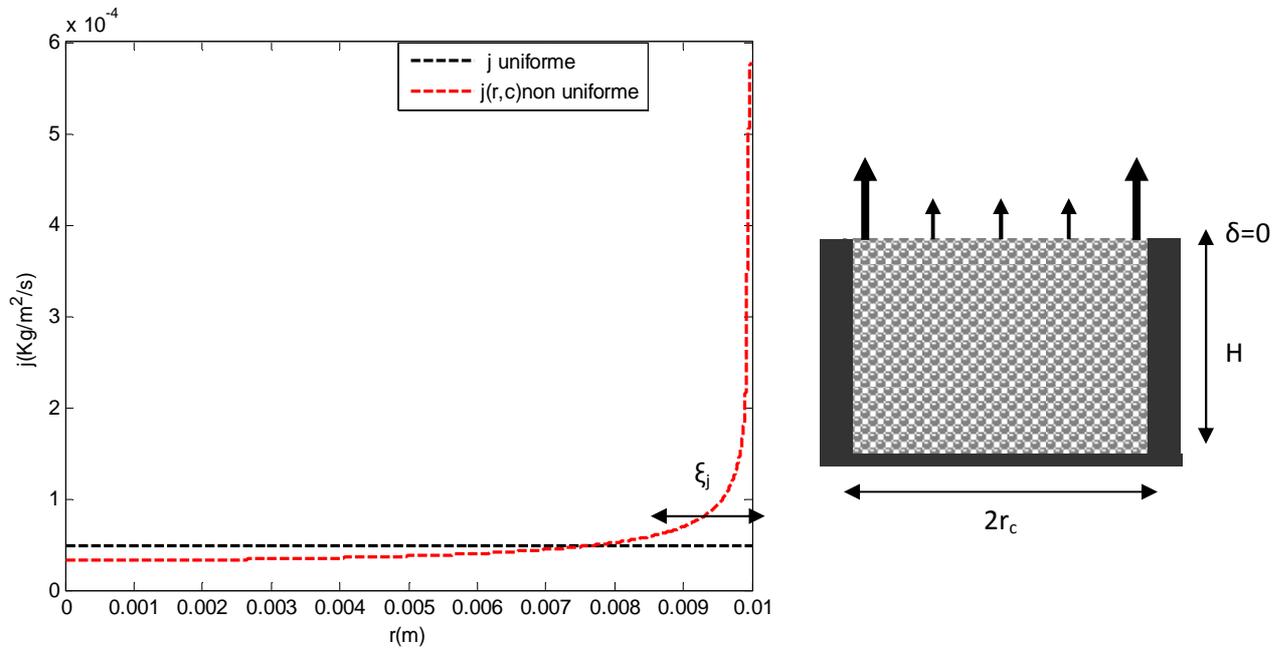


Figure 6 : Répartition de la densité de flux d'évaporation à l'interface de l'échantillon pour un ciel nul (rouge) et un flux constante (noir).

Ainsi, l'importance de la densité de flux d'évaporation au bord de l'échantillon induit une cristallisation localisée essentiellement en périphérie. Cette zone de frontière présente aussi des fluctuations de porosité comme l'ont montré différents travaux. On citera notamment les travaux de Benenati et Brosilow (1962) et ceux de Ridgway et Tarbuck (1968). La fraction de vide à proximité de la paroi du cylindre varie de 0.9 à 0.2 avant de se stabiliser lorsque l'on s'éloigne de 4 à 5 sphères de la paroi, figure 7.

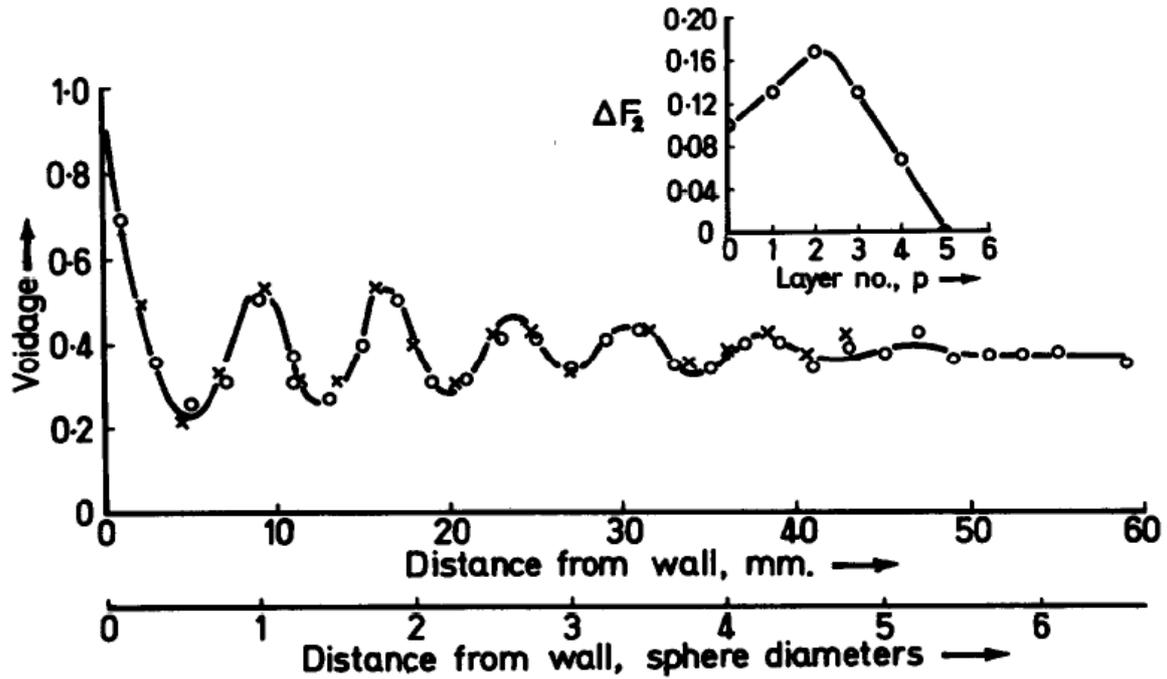


Figure 7: Evolution de la fraction de vide à proximité de la paroi dans un empilement de sphères contenu dans un cylindre. (Figure extraite de l'article de Tarbuck(1968))

D'après les résultats de Veran-Tissoires et al (2012b), lorsqu'un milieu présente des hétérogénéités spatiales de porosité et de perméabilité, on assiste à un effet très important sur la distribution de la fraction massique au cours de l'évaporation. Selon Vafai (1984), la variation de la porosité à proximité de la paroi peut être approchée par l'évolution de fraction de vide par une courbe lissée (figure8), donnée par l'équation (26):

$$\varepsilon(r_c - r) = \varepsilon_0 \left(1 + \alpha e^{\left(\beta \frac{(r_c - r)}{d} \right)} \right) \quad (26)$$

Où ε_0 est la porosité de l'empilement ($\varepsilon_0=0.37$), (r_c-r) la distance à la paroi, α et β sont des constantes qui valent respectivement 0.98 et -2. Vafai (1984) illustre aussi l'influence de cette variation de la porosité sur l'écoulement à proximité de la paroi. Le fait que les sphères soient plus espacées à proximité de la paroi favorise l'écoulement. De ce fait, l'augmentation locale de la porosité induit une diminution locale de la vitesse interstitielle (pour une saturation constante) comme le montre l'équation (23). Avec ces résultats, nous pouvons donc supposer que cela va aussi impacter la localisation et le temps de première cristallisation dans notre empilement.

L'expression de la variation de porosité à proximité de la paroi donnée par Vafai (1984) est généralement significative sur une épaisseur notée ξ_ε , cette épaisseur est d'environ deux diamètres de billes. Elle peut être comparée à ξ_j , l'épaisseur de forte variation de la densité de flux d'évaporation à la surface. Elles sont du même ordre de grandeur dans le cas des plus grandes billes testées dans les expériences : $\xi_j=2$ mm pour $r_c=10$ mm, par contre $\xi_j > \xi_\varepsilon$ pour les petites billes.

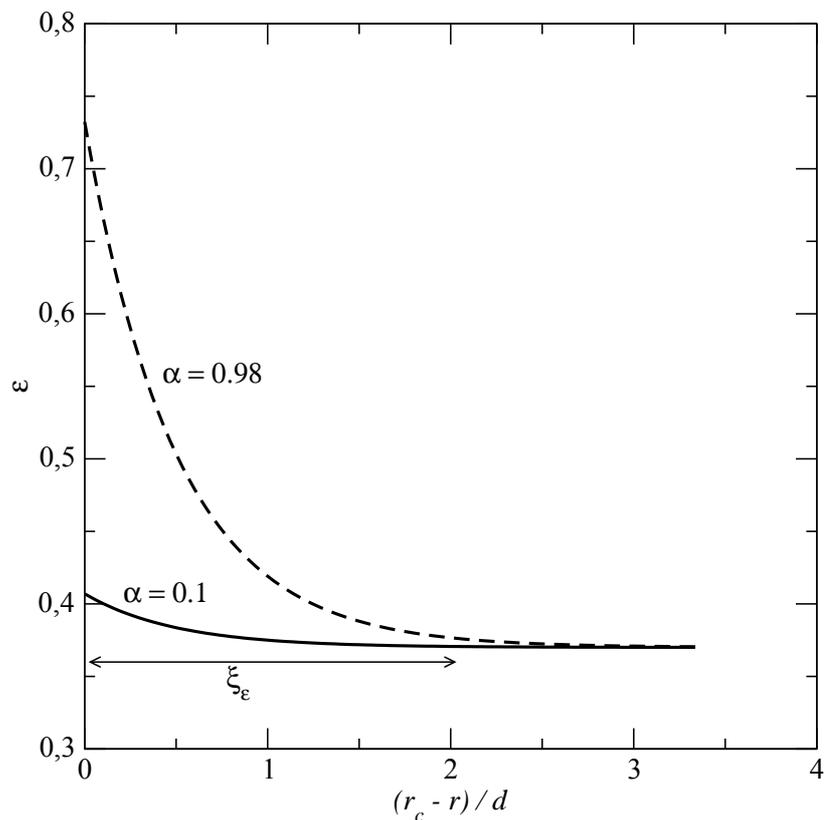


Figure 8: Evolution de la fraction de vide à proximité de la paroi dans un empilement suivant l'expression de Vafai (1984) pour deux valeurs du paramètre α .

Ainsi, nous définissons le rapport $R = \frac{\xi_j}{\xi_\varepsilon}$ en fonction de la taille des billes. Nous

allons donc nous intéresser à l'impact de ces deux paramètres : la variation de la répartition de la densité de flux d'évaporation à la surface de l'échantillon et l'effet de l'évolution de la porosité à proximité de la paroi et finalement l'influence de la sursaturation sur le temps d'apparition du premier cristal.

Les modèles présentés ci-dessus vont simuler l'écoulement et le transport de sel dans un milieu poreux modèle en 2D dans une approche continue avec une porosité variable en fonction de la distance qui la sépare du bord suivant l'équation (26).

L'épaisseur de cette variation de porosité est de l'ordre de 2 diamètres de bille ce qui est plus petit que le volume élémentaire représentatif VER (Whitaker, 1999). La variation de porosité avec la distance au bord suivant l'équation (26) induit une désaturation rapide et très forte d'une couche très fine, d'épaisseur inférieure à un diamètre de bille, le long de la paroi du cylindre contenant le milieu poreux. Nous avons adopté l'approche la plus simple qui consiste à lisser la variation de porosité avec la distance du bord. Dans notre configuration nous approximations l'équation (26) en utilisant une valeur du paramètre α beaucoup plus petite que celle donnée par Vafai (1984). Nous avons pris $\alpha=0.1$, la figure 8 nous montre alors que l'effet des variations de la porosité à proximité de la paroi est plus lisse que celui $\alpha=0.98$ pris par Vafai (1984). Dans ce qui suit, la variation de porosité avec la distance au bord est prise avec $\alpha=0.1$ et une répartition de densité de flux d'évaporation non uniforme est considérée à l'interface de l'empilement de billes.

Afin d'expliquer les résultats expérimentaux de temps de première cristallisation présentés sur la figure 3 et pour mieux prédire numériquement ces temps et la localisation des efflorescences, l'ensemble de ces conditions doivent être considérées comme étant des propriétés de la configuration expérimentale. Nous notons aussi que les billes utilisées dans les expériences ne sont pas monodisperses (sauf pour les billes de diamètre $d=300\mu\text{m}$). Nous considérons un diamètre équivalent dans nos simulations. Ces diamètres équivalents sont respectivement de $27.5\mu\text{m}$, $56\mu\text{m}$, $130\mu\text{m}$, $225\mu\text{m}$ et 300 pour les intervalles de diamètres de billes $[5-50\mu\text{m}]$, $[50-62\mu\text{m}]$, $[100-160\mu\text{m}]$, $[200-250\mu\text{m}]$, $[250-270\mu\text{m}]$ et $300\mu\text{m}$.

VI. Principales caractéristiques du processus de séchage

Les modèles développés précédemment qui décrivent le transport de sel dans un milieu poreux (équation 21 et 25) dépendent du champ de saturation. Il est donc nécessaire d'analyser la répartition de la saturation au cours de processus de séchage. Durant le séchage, la distribution de la saturation n'est pas très influencée par la présence du sel. Ainsi nous choisissons de discuter le cas d'un échantillon saturé en eau pure. Le séchage est un processus très connu, beaucoup de scientifiques travaillent dans sa modélisation. Sa physique est très complexe et il n'existe pas un seul modèle qui peut le décrire totalement. De ce fait, les facteurs qui affectent la répartition de la saturation lors

du processus de séchage comme le présente le modèle ci-dessous sont bien connus par Prat (2002). Cette étude nous montre l'influence des effets gravitaire et visqueux sur la répartition de la saturation dans le milieu poreux. Ces facteurs, effet gravitaire et visqueux, tendent à induire un gradient de saturation plus important que les effets capillaires qui conduit à une répartition uniforme de saturation dans l'espace.

Dans un premier temps, nous supposons que les effets visqueux sont importants et nous négligeons les effets de gravitaires. Nous déduisons alors à partir de l'équation (20) que

$$\frac{\Delta P_\ell}{L} = O\left(\frac{\mu j}{\rho_s k k_r}\right), \text{ où } \Delta P_\ell \text{ représente la variation de pression de liquide produite par les}$$

effets visqueux. Ensuite, nous notons le rapport Ca par : $Ca = \frac{\Delta P}{0.3P_{cref}}$, ce qui nous

permet de préciser quand les effets visqueux sont plus importants que les effets capillaire.

$$Ca = \frac{\Delta P}{0.3P_{cref}} = \frac{\mu j \varepsilon dL}{1.8\rho_s k k_r (1-\varepsilon)\gamma} \quad (27)$$

Le coefficient 0.3 est dû aux fluctuations de saturation qui seront significatifs lorsque la variation de pression capillaire est de l'ordre de 30%, d'après la courbe de la figure 5. Ce rapport peut être interprété comme un nombre capillaire.

Nous définissons aussi un autre nombre adimensionnel, le nombre de Bond

$$B = \frac{\rho_s g L}{0.3P_{cref}} \text{ qui compare les effets de gravité aux effets capillaires.}$$

Un critère est choisi pour pouvoir négliger l'un des effets visqueux ou gravitaire. Ainsi, de par la définition des nombres adimensionnels de capillarité Ca et de gravité B, si respectivement les nombres adimensionnel Ca et B sont inférieurs à 0.01 alors nous négligeons respectivement les effets gravitaire et les effets visqueux.

Les calculs du nombre de capillarité Ca, nous conduit à négliger les effets visqueux quelle que soit la gamme de tailles de billes utilisées lors des manipulations de séchage. Cette hypothèse est retenue à condition d'avoir une saturation supérieure à environ 0.3. Ce qui est le cas dans nos simulations numérique où la saturation minimale atteinte est de 0.457. Notons aussi, que pour le cas des plus petite billes testé lors des expériences et des simulations de diamètre $d= 27.5\mu\text{m}$, il semble être plus délicat de négliger l'influence des effets visqueux. Alors que le calcul du nombre adimensionnel B montre

que les effets de gravité ne sont pas négligeables dans toute la gamme de billes testées, sauf pour le cas des plus petit billes ($d=27.5\mu\text{m}$).

En d'autres termes, la distribution du champ de saturations au cours du séchage est quasi statique. Cette distribution est déduite à partir de l'équation suivante:

$$\frac{dP_\ell}{dz} = \rho_s g \quad (28)$$

qui nous donne : $P_\ell = P_\ell(0) + \rho_s g z$ (29)

En substituant l'équation (29) dans l'équation de la courbe de rétention (17) nous obtenons :

$$\frac{S - S_c}{1 - S_c} = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{-P_\ell(0) - \rho_s g z}{P_{cref}} \right)^n \right]^m} \quad (30)$$

Si $P_\ell = P_\ell(0) + \rho_s g z \leq 0 \Rightarrow S = 1$

Sinon si $P_\ell = P_\ell(0) + \rho_s g z > 0 \Rightarrow S$ suivant l'équation (30)

Il est à noter que l'expression de la saturation donnée par l'équation (30) est sensible à la variation spatiale de la porosité, cela est montré dans l'expression de P_{cref}

$P_{cref} = \frac{6(1-\epsilon)\gamma}{\epsilon d}$. Ainsi, la pression de référence P_{cref} diminue à proximité de la paroi de

l'échantillon à cause de l'effet de la variation de porosité avec la distance qui la sépare du bord. D'après la formule de P_{cref} , la pression de référence décroît lorsque la porosité augmente. De ce fait, la saturation devrait diminuer aux alentours de la paroi de façon à maintenir le long de chaque ligne horizontale la même pression de liquide.

Cette situation correspond à l'équilibre hydrostatique. La désaturation va prendre place préférentiellement à cet endroit (bord de l'échantillon) comme l'illustre la figure 9.

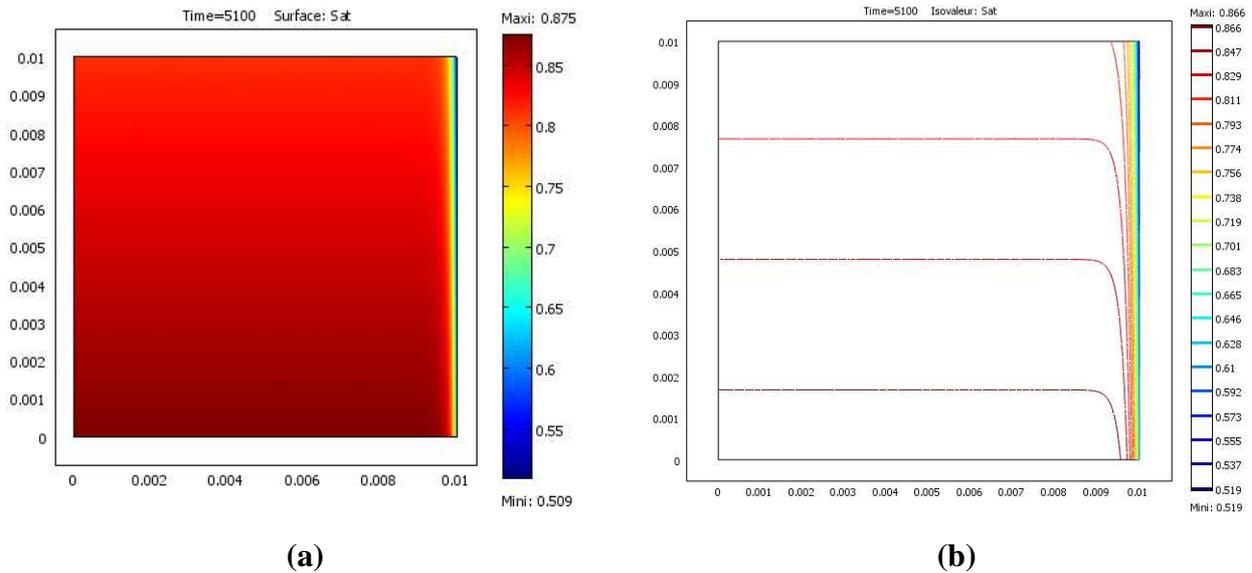


Figure 9: (a) champ de saturations (b) Iso Saturations au moment de l'apparition du premier cristal du cas $C_0=7\%$, $\sigma = 2$, $d = 300 \mu\text{m}$.

Nous en déduisons alors que l'épaisseur de la zone de séchage est identifiée à ξ_E . ξ_E est l'épaisseur de variation de porosité à proximité de la paroi qui est de l'ordre de deux diamètres de bille. Ainsi, la taille de la zone de séchage proche du bord de l'échantillon sera la plus étroite pour les billes de plus petit diamètre, où la saturation décroît brusquement par comparaison à l'ensemble de l'échantillon. Dans la figure 10, nous illustrons l'impact de la gravité sur la répartition de la saturation. L'influence de la gravité est négligeable lors du test des plus petites billes ($d=27.5\mu\text{m}$). Par contre, d'après nos calculs de saturation, ces effets de gravité sont remarquables dans le cas du plus grand diamètre de billes testé ($d=300\mu\text{m}$).

Pour résumer, la répartition de la saturation au cours du processus de séchage est principalement une distribution quasi-statique, qui résulte d'un équilibre entre les effets capillaire et gravitaire. Cependant, les effets gravitaires sont négligeables dans le cas des petites billes, cela conduit à une distribution quasi-uniforme de la saturation tout au long de l'échantillon. Or, la variation de porosité avec la distance qui la sépare du bord a un impact sur la distribution radiale de saturation, elle génère une zone de petite épaisseur d'environ deux diamètres de billes à proximité de la paroi où la saturation est nettement moins importante à celle un peu plus loin de la paroi. Il s'avère aussi que l'importance du flux d'évaporation en périphérie de l'échantillon est indépendant de la désaturation préférentielle à proximité du bord ; ce qui conforte l'idée que les effets visqueux ont une influence négligeable sur la distribution des phases dans les expériences. Dans notre

configuration la désaturation est induite par l'augmentation de porosité au bord et comme la pression capillaire suit la loi de continuité, cela crée une diminution de la saturation en cette zone ξ_ε

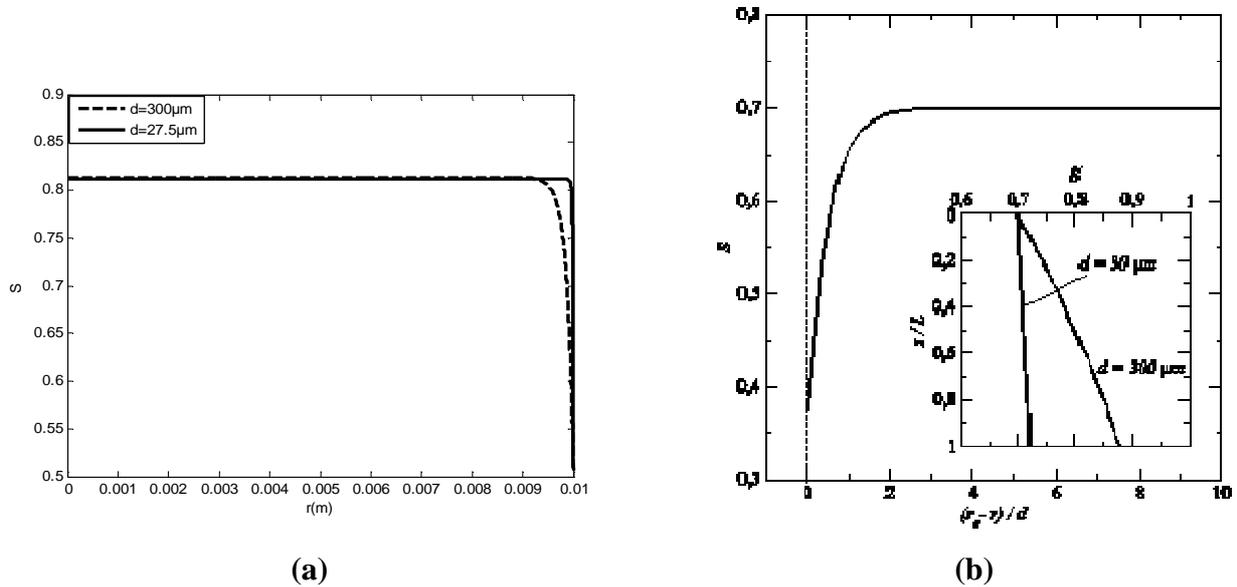


Figure 10: (a) Profil de saturation à la surface au moment d'apparition du premier cristal pour deux cas de diamètre $d=30\mu\text{m}$ et $d=300\mu\text{m}$ (b) Profil de saturation à proximité de la paroi (à la surface de milieu poreux) pour une $S=0.7$ et $d = 300 \mu\text{m}$ et le profil de saturation en fonction de z pour deux cas de diamètre $d=30\mu\text{m}$ et $d=300\mu\text{m}$.

Malgré qu'on soit proche de l'état hydrostatique, la répartition de la saturation n'est pas nettement hydrostatique. Etant donné que l'évaporation à la surface de milieu poreux induit un écoulement de liquide et ainsi un champ de vitesse dans la phase liquide à l'intérieur du milieu poreux. La figure 11 montre un exemple de champ de vitesses calculé numériquement et qui illustre que la vitesse est plus importante en périphérie.

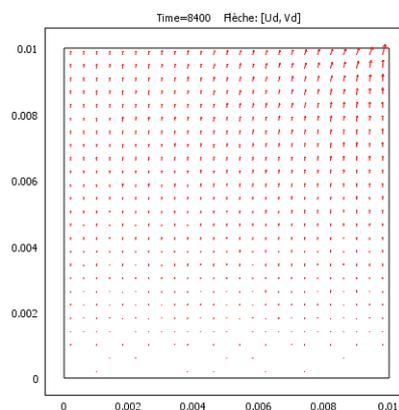


Figure11: Distribution de champ de vitesse au temps d'apparition du premier cristal, pour $d=300\mu\text{m}$, $\sigma = 2$, $C_0 = 7\%$.

VII. Structure de champs de fraction massiques :

D'après les résultats de calcul de séchage, on constate que le champ de fraction massique en sel est maximal en périphérie en $r=r_c$ comme l'illustrent les figures 11 et 12.

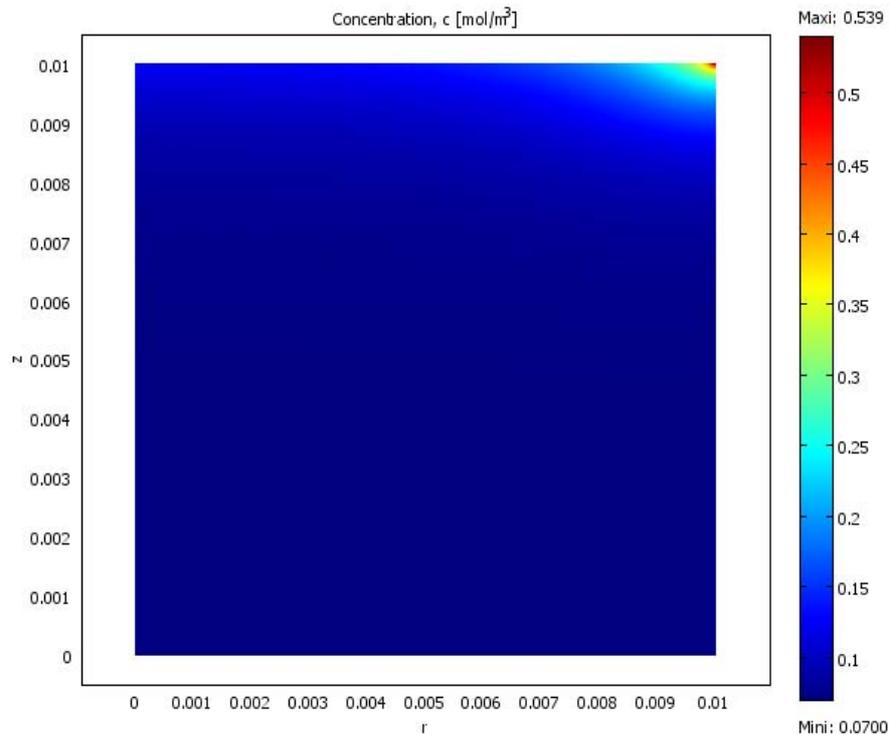


Figure 11: Champ de fraction massiques au moment d'apparition du premier cristal pour le cas de $C_0 = 7\%$, bille de diamètre $d=300\mu\text{m}$ et $\sigma = 1$

La variation de fraction massique avec la profondeur de l'échantillon se caractérise par la formation d'un gradient de fraction massique nettement plus important à la surface d'évaporation et en particulier en périphérie. En dessous de cette zone de variation de concentration notée ζ , la distribution d'ion est quasi uniforme. D'autre part, dans la zone à fort gradient de fraction massique, celle-ci augmente et atteint son maximum C_{cris} en périphérie où l'évaporation est la plus importante. Plusieurs études antérieures ont montré l'évolution de la fraction massique sous un certain critère. Ce critère est défini pour le nombre de Peclet $Pe = \frac{\bar{j}L}{\rho_s \varepsilon D_s^*}$. Il doit être de l'ordre de 1 ou bien plus grand, nous citons par exemple les travaux de Huinink et al. (2002), Sghaier et al. (2007), Guglielmini et al. (2008). Dans les expériences le flux

d'évaporation est de $\bar{j} \approx 10^{-4} \text{ kg/m}^2/\text{s}$ (Eloukabi et al. 2013), ce qui correspond à un nombre de Peclet global $Pe \approx 3$. Ainsi, le maximum de fraction massique est en périphérie de l'échantillon, ce qui s'explique par l'évaporation qui est plus intense au bord et aussi par la variation de porosité dans la zone proche de la paroi. Tout ceci est illustré sur les figures 11 et 12.

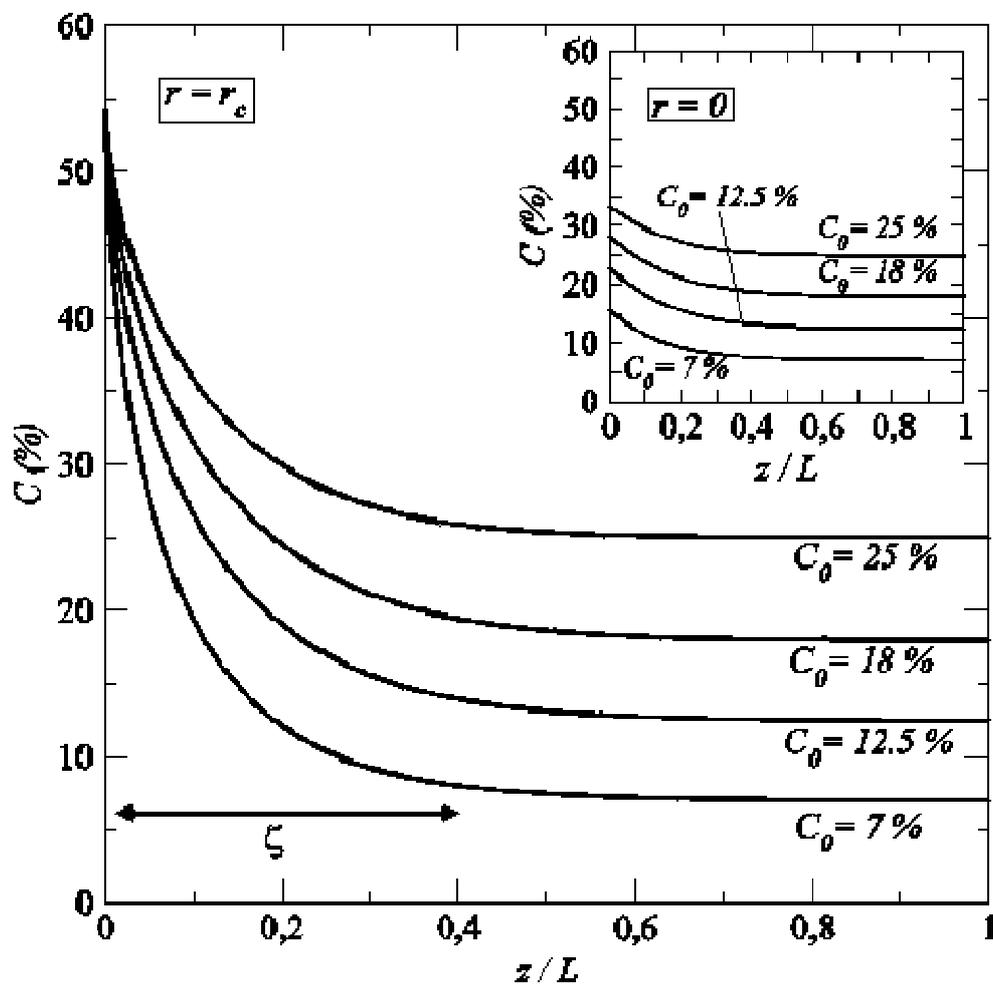


Figure 12: Profil de fraction massique suivant la cote Z de l'échantillon à différents t cristallisation en $r=0$ et en $r=r_c$, modèle 2D avec porosité variable, densité de flux d'évaporation non uniforme à l'interface et un diamètre $d=27.5\mu\text{m}$, $\sigma=2$

Pour avoir plus de détails, nous introduisons le nombre de Peclet local effectif comparant le transport par advection à celui par diffusion. Il est défini de la façon suivante :

$$Pe_{eff}(r) = \frac{j(r)L}{\rho_s \varepsilon(r) S(r) \left(\frac{S(r) - S_c}{1 - S_c} \right) D_s^*} \quad (31)$$

Où L est la longueur caractéristique et $U \approx \frac{\bar{j}}{\rho_s \varepsilon S}$ est la vitesse caractéristique.

Comme le montre l'équation (31), l'augmentation du flux d'évaporation au bord de l'échantillon, figure 6, et la désaturation significative en périphérie induite par la variation de porosité dans la zone proche de la paroi, figure 10, ces deux facteurs contribuent à l'accroissement du nombre de Peclet local effectif. Tandis que la porosité en périphérie tend à le diminuer, du fait que la porosité au bord est la plus importante (figure 8).

Deux résultats intéressants peuvent être extraits de la figure 13. D'une part, on observe une augmentation particulière de nombre de Peclet en périphérie à la surface de l'échantillon. D'autre part nous notons bien l'influence de la taille de billes sur le nombre de Peclet local effectif et spécifiquement dans la zone ξ_c . Plus les diamètres des billes sont petits, plus le nombre de Peclet local effectif est petit.

Ainsi, le diamètre des billes a un impact sur la répartition de la fraction massique en sel à la surface d'un milieu poreux et cela s'explique par :

- La désaturation à la surface est plus importante dans le cas des billes de grand diamètre qui rejoint l'idée que les effets gravitaires sont plus marqués pour les grandes billes.
- La zone de désaturation dans le cas de variation de porosité avec la distance qui la sépare de la paroi est plus confinée le long de la périphérie pour les petites billes que pour les grandes.

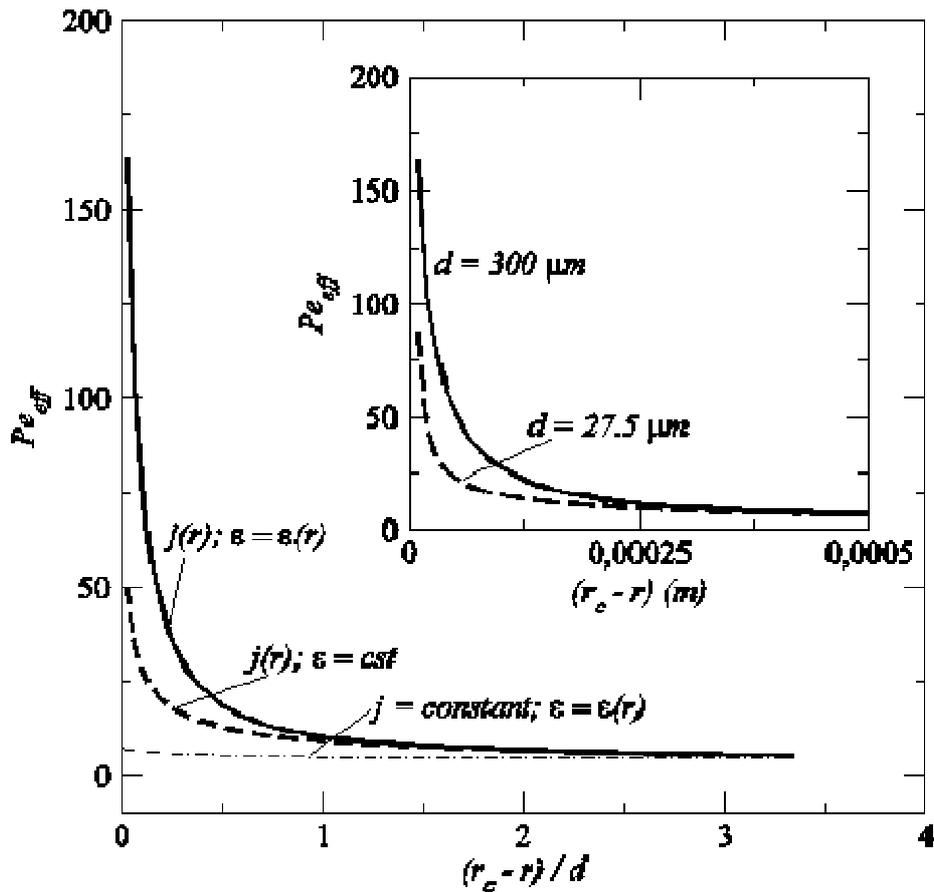


Figure 13: Nombre de Peclet local en fonction de la distance qui la sépare du bord pour $d=300 \mu\text{m}$.

VIII. Temps d'apparition de premier cristal

1. Temps de la première cristallisation pour différentes fractions massiques initiales C_0 dans le cas de l'échantillon de taille de bille $300 \mu\text{m}$:

Les différents cas d'études expérimentaux de détermination de temps de première cristallisation sont déterminés à partir des photographies. Nous souhaitons comparer ces temps de première cristallisation avec ceux obtenus analytiquement et le calcul numérique en 1D et 2D du modèle présenté ci-dessus. Les temps de première cristallisation associés à ces simulations correspondent à l'instant où la fraction massique en $z = L$ atteint C_{cris} .

La figure 14 regroupe les temps de première cristallisation à la surface du milieu poreux des résultats expérimentaux, de la solution analytique et des solutions numériques 1D et 2D et ce dans le cas de billes de diamètre $d=300\mu\text{m}$.

La solution analytique de l'équation 1 pour $\sigma=1$ (pas de sursaturation) et un nombre de Peclet $Pe = \frac{\bar{j}L}{\rho_c \varepsilon D_s^*}$ ($Pe \approx 3$) nous donne une surestimation des temps de première

crystallisation. L'étude numérique 1D nous donne un temps de première cristallisation plus proche des résultats expérimentaux que celui de la résolution analytique. Ce résultat numérique 1D nous montre l'importance de tenir compte des variations du coefficient de diffusion effectif du sel en solution avec la saturation et aussi l'évolution de la densité de flux d'évaporation à l'interface de l'échantillon avec la fraction massique que l'on a négligée précédemment dans la résolution analytique. Par ailleurs, cette solution analytique est vérifiée pour un nombre de Peclet assez élevé, de l'ordre de 100, ce qui n'est pas le cas de nos expériences. En conséquence, le calcul de temps de première cristallisation analytique est surestimé. Cependant les résultats du modèle numérique 1D ne sont pas en bon accord avec les données des expériences comme le montre la figure 14, cela est surtout marqué pour les basses fractions massiques initiales testées. Cela est dû principalement à la répartition spatiale de la densité de flux d'évaporation et aussi de l'effet de la variation de porosité en fonction de la distance qui la sépare du bord de l'échantillon. De ce fait une étude en 2D qui tient compte de la variation spatiale et temporelle de la densité du flux d'évaporation et de la porosité peut mieux prédire le temps de première cristallisation.

L'ensemble des simulations que nous avons réalisées auparavant ne tient pas compte de cette variation de porosité avec la distance du bord ni de la répartition de la densité de flux d'évaporation. L'épaisseur de la zone de cette fluctuation de porosité notée ξ_e , est de l'ordre de 2mm, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que l'épaisseur de la hausse de densité de flux d'évaporation au bord ξ_j . Il peut être intéressant d'étudier ici cette influence en utilisant notamment les simulations avec le modèle 2D avec une distribution de densité de flux d'évaporation non uniforme à l'interface de l'échantillon. De nouvelles simulations sont réalisées pour les quatre fractions massiques initiales C_0 . Les résultats de temps de première cristallisation pour $\sigma=1$ sont superposés avec les autres résultats dans la figure 14. Nous observons que ces derniers temps de première cristallisation calculés par le modèle numérique complet en 2D en adoptant l'équation (26) de porosité variable et une répartition de flux non uniforme sont nettement plus courts que celui calculé en 1D. De même, ces temps sont plus proches des données expérimentales en particulier pour la fraction massique initiale $C_0=25\%$. Ainsi, nous constatons de ces données de première cristallisation expérimentale et du modèle numérique complet en 2D qu'il y a une corrélation entre les deux temps, cependant ce temps numérique en 2D pour $\sigma=1$ est sous-estimé.

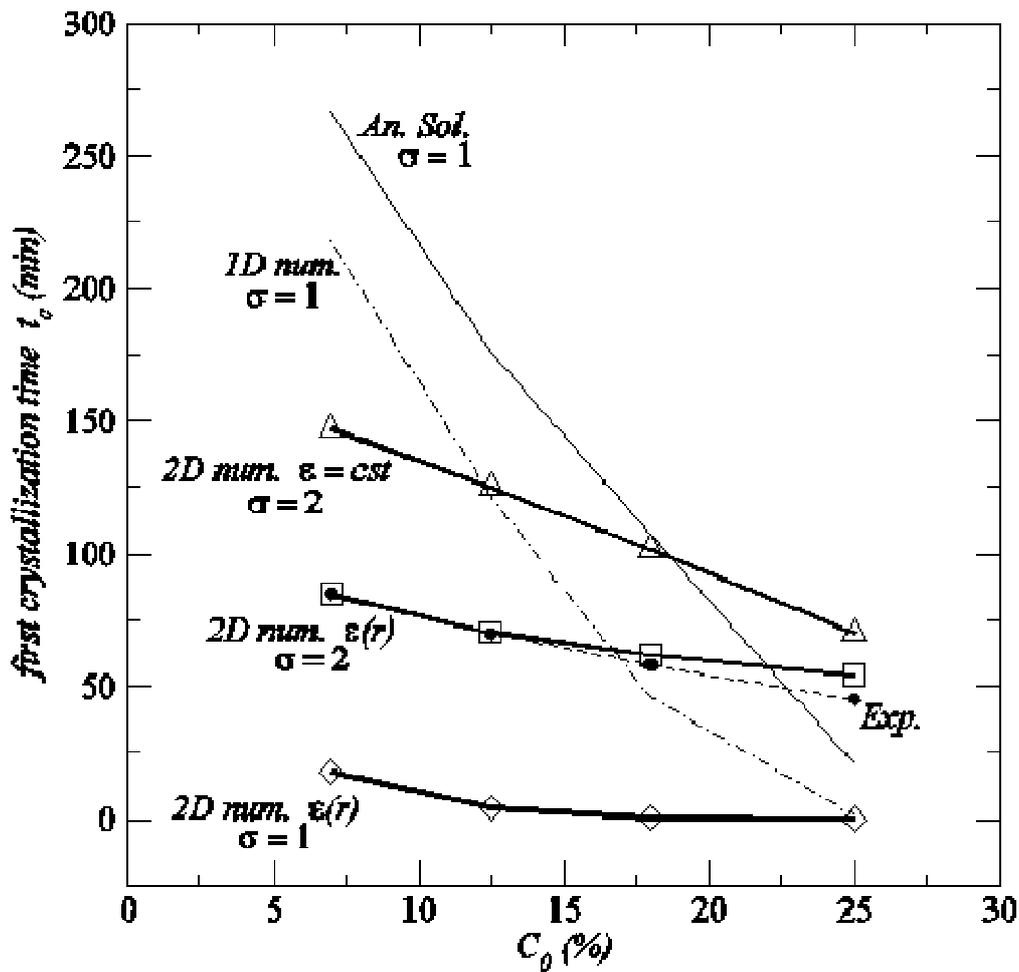


Figure 14 : Temps de première cristallisation en fonction de la fraction massique initiale pour les résultats expérimentaux, la solution analytique et le calcul numérique 1D et 2D num $\epsilon(r)$ et 2D num $\epsilon=cste$ pour un échantillon de diamètre de bille $d=300\mu\text{m}$ ($\sigma=1,2$)

Malgré cela nous remarquons que la pente de la courbe de temps de première cristallisation obtenue à partir de ce modèle complet ($\sigma=1$) est en bonne corrélation avec la courbe des données expérimentales. Dans le cas des expériences, nous avons un temps de première cristallisation beaucoup plus long que les résultats de simulation en 2D. Cependant ces variations de porosité et de répartition de flux d'évaporation restent insuffisantes pour expliquer la différence entre les temps de cristallisation numériques et expérimentaux. Cette différence de temps de cristallisation est absente seulement pour la fraction massique initiale $C_0=25\%$ et ce quel que soit le modèle numérique utilisé. Étant donné que ces simulations numériques en 2D sous-estiment le temps de première cristallisation, une explication serait de supposer qu'une sursaturation prend place à l'interface avant la cristallisation. En poursuivant les simulations 2D jusqu'aux temps de

crystallisation obtenus expérimentalement, la fraction massique à l'interface atteindrait $C=53\text{g}/100\text{g}$ de solution pour une fraction massique initial $C_0=25\%$. Dans ce cas la sursaturation est assez élevée et non-physique, car elle dépasse les 10% donnés par Chatterji (2000), Noiriél et al. (2010) et Desarnaud et al (2011) qui ont aussi estimé la sursaturation prenant place au cours de leurs expériences. Elle varie entre 2 et 11%. Le temps de première cristallisation illustré à la figure 14 de ce cas de sursaturation $\sigma=2$ montre un décalage entre les résultats expérimentaux et du modèle numérique 2D si on adopte une porosité constante. Par contre dans le modèle complet, avec porosité variable à proximité de la paroi et flux d'évaporation non uniforme à la surface de l'échantillon, les temps de première cristallisation sont assez proches des données expérimentales. Cette légère variation des temps de première cristallisation s'explique par l'hypothèse de transport de masse à l'interface, équation (3), est insuffisante. Ainsi, la diffusion de vapeur dans l'air n'est pas négligeable.

2. Temps de la première cristallisation pour différentes fractions massiques initiales C_0 pour l'échantillon de différents diamètres de billes :

Un autre résultat à mettre en évidence dans les données expérimentales est relatif à l'influence du diamètre des billes sur le temps de première cristallisation. Ces résultats nous ont montré à la figure 3 que le temps d'apparition du premier cristal varie en fonction du diamètre des billes constituant l'échantillon. Il s'avère que ni la formulation de la prédiction des temps de première cristallisation analytique (équation 1) ni le modèle proposé par N. Sghaier et al. (2009) n'ont considéré le diamètre des billes qui forment l'échantillon. Ainsi, la variation du temps de première cristallisation induite par la taille des billes n'est plus négligée dans notre modèle que nous avons présentée précédemment.

La figure 15 illustre les temps de première cristallisation en fonction du diamètre des billes pour différentes fraction massiques initiales C_0 du modèle numérique 2D avec une porosité variable à proximité de la paroi, $\sigma=2$ et celles expérimentales. L'accord entre ces deux temps peut être considéré bon, du fait que notre modèle tient compte de l'augmentation de ce temps de première cristallisation quand le diamètre des billes diminue. Cela s'explique dans un premier temps par l'influence des effets gravitaires qui ont plus d'impact sur les billes de grand diamètre, dans notre cas $d=300\mu\text{m}$ (figure 10). Mais aussi et en particulier du fait que la zone de variation de porosité dont

l'épaisseur ξ_ε diminue lorsque le diamètre des billes baisse, ce qui conduit à une zone plus étroite suite à l'effet de paroi

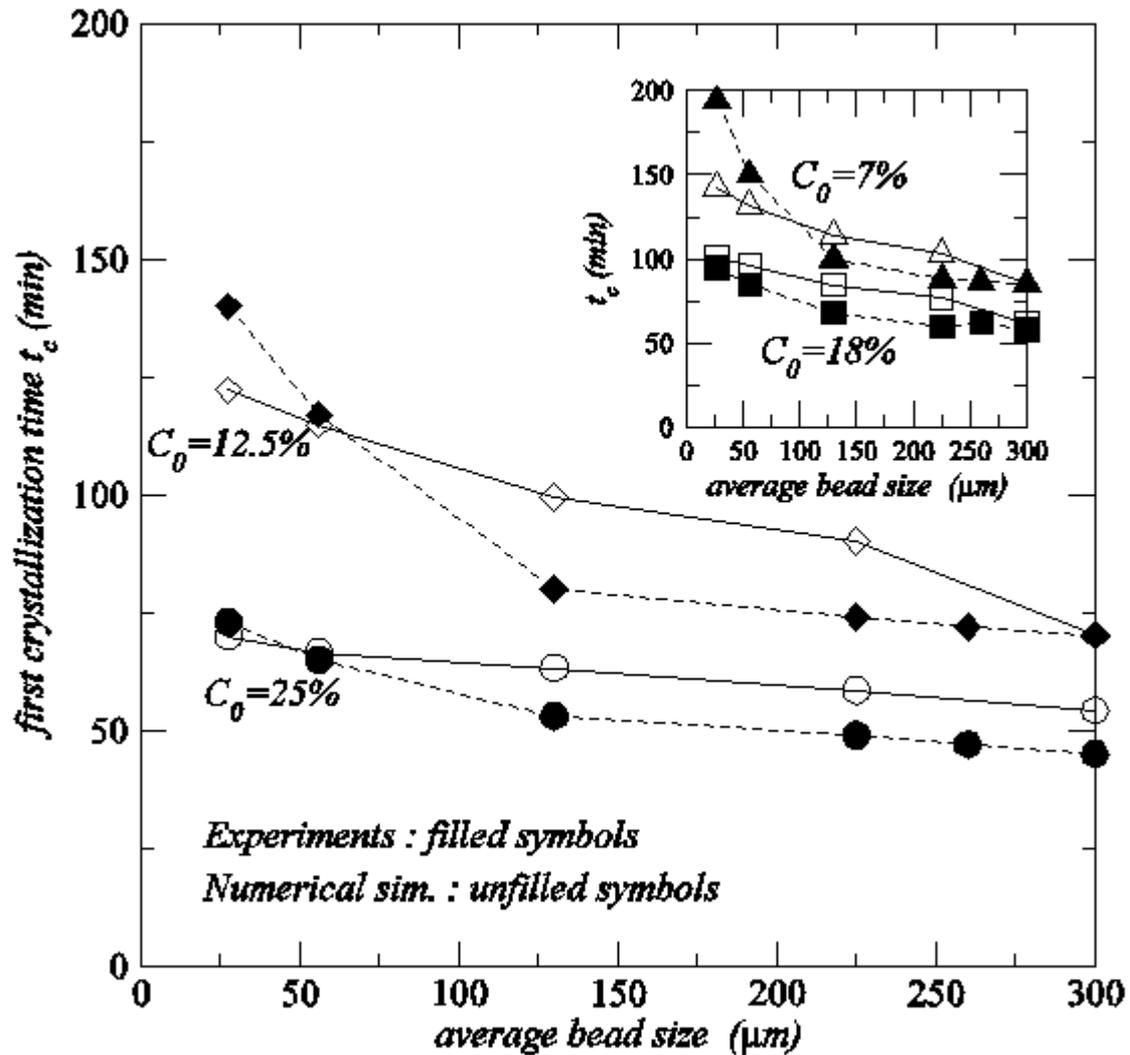


Figure 15 : Comparaison du temps de première cristallisation expérimentale et numérique modèle 2D de porosité variable ($\sigma=2$) en fonction du diamètre de bille pour différentes fraction massiques initiales $C_0=7\%$, 12% , 18% et 25% .

Nous nous intéressons maintenant à l'influence de la variation de porosité à proximité de la paroi sur le temps de première cristallisation. Nous souhaitons au cours de cette partie comparer ces deux temps. Le temps d'apparition du premier cristal du modèle 2D de porosité constante $\varepsilon=\text{cst}$ et le modèle 2D de porosité variable $\varepsilon(r)$ en fonction du diamètre des billes

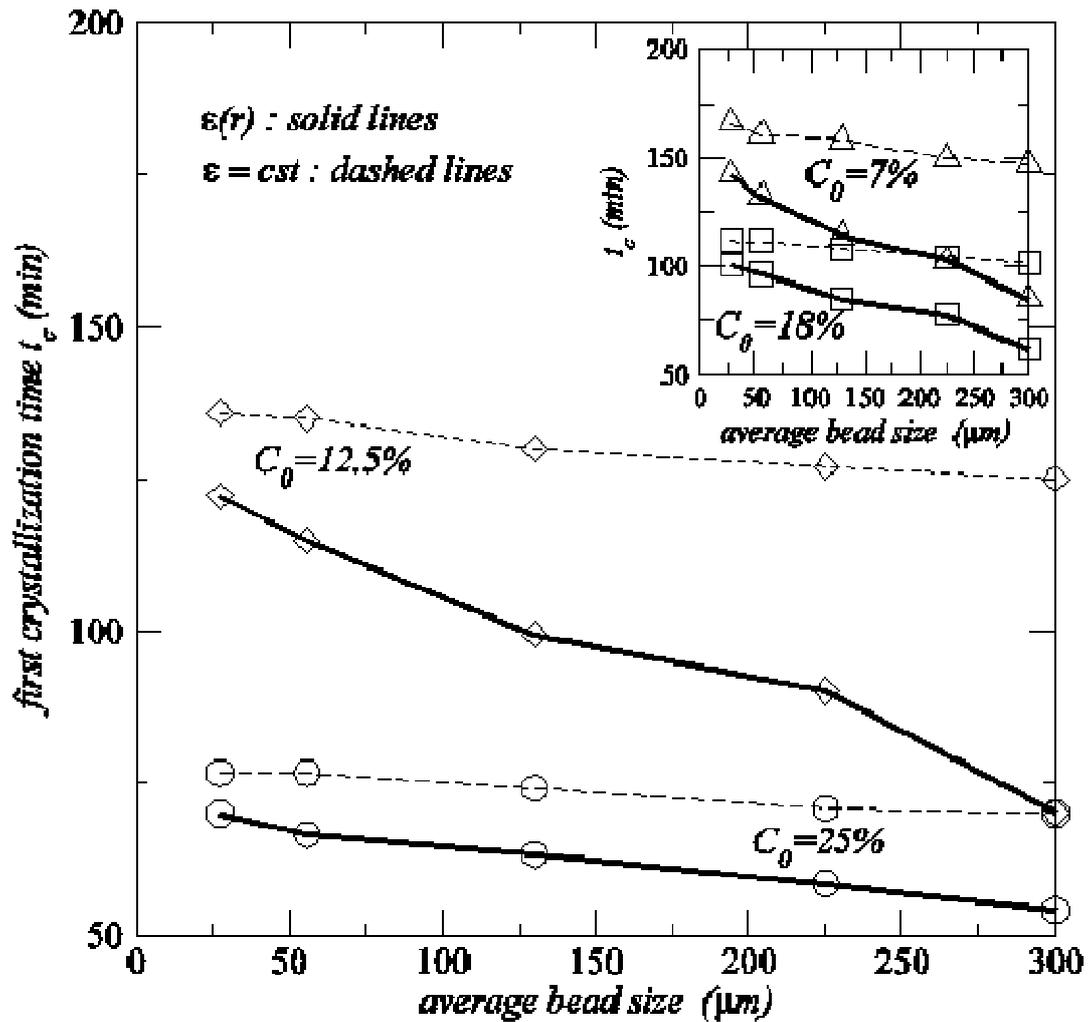


Figure 16 : Comparaison des temps de première cristallisation numérique modèle 2D de porosité variable $\epsilon(r)$ et porosité constante $\epsilon = \text{cst}$ ($\sigma=2$) en fonction du diamètre de billes pour différentes fraction massiques initiales $C_0=7\%$, 12% , 18% et 25%

Les deux temps ($t_{\epsilon=\text{cst}}$, et $t_{\epsilon(r)}$) sont comparés sur la figure 16. L'évolution du temps d'apparition du premier cristal du modèle qui néglige les effets de bord sur la porosité ($\epsilon = \text{cst}$) en fonction du diamètre des billes augmente légèrement. Nous constatons aussi que le calcul de temps de cristallisation en négligeant les effets de bord est plus long pour une sursaturation $\sigma=2$. Tandis que dans le cas du modèle à porosité variable $\epsilon(r)$, l'augmentation du temps de cristallisation est plus marquée. Nous notons également que le temps de cristallisation du modèle de porosité constante dans l'intervalle de bille $[5, 50 \mu\text{m}]$ est plus proche des résultats expérimentaux comme l'illustre la figure 17.

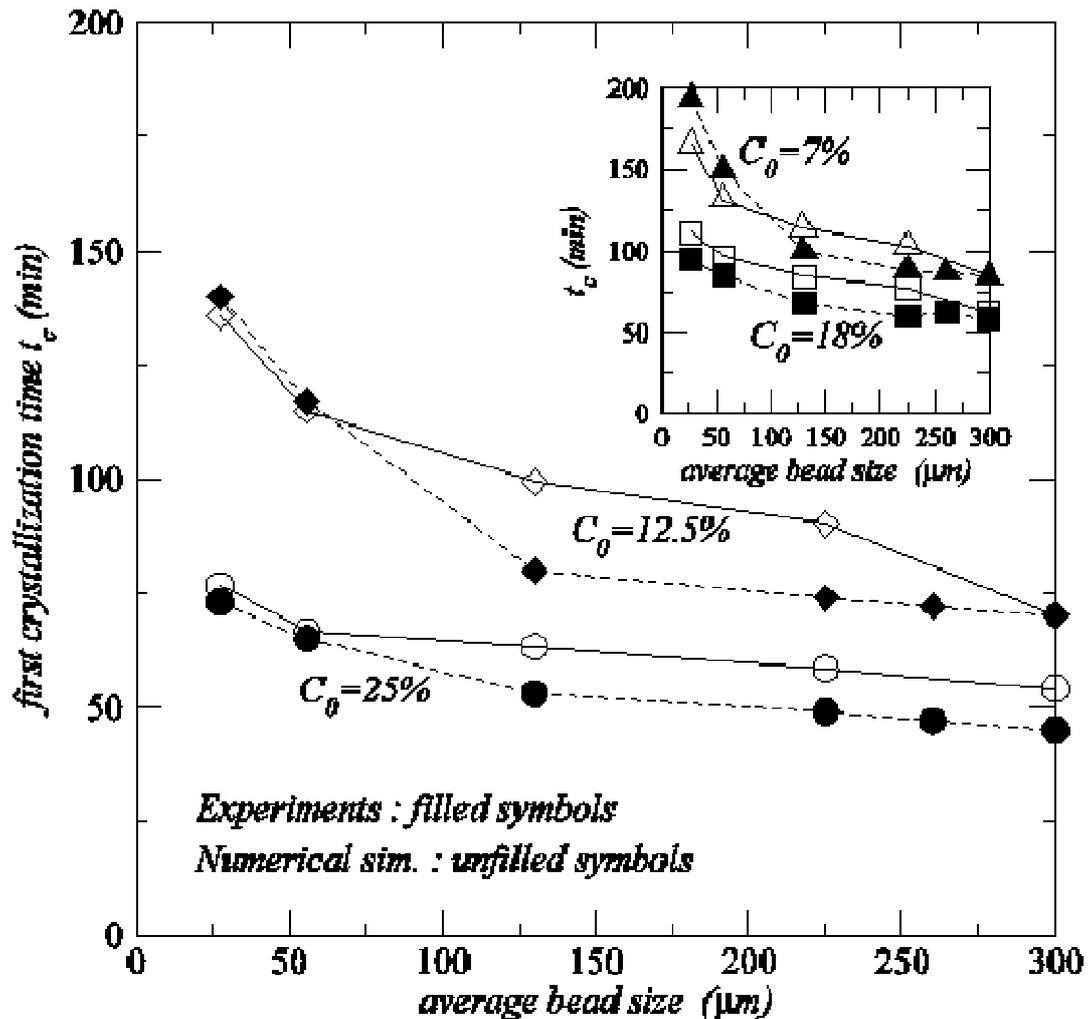


Figure 17 : Comparaison des temps de première cristallisation expérimental et celui du modèle numérique 2D de porosité variable $\varepsilon(r)$ dans l'intervalle $d=[62-300]$ et porosité constante $\varepsilon=cst$ dans l'intervalle $d=[5-50](\sigma=2)$ en fonction de diamètre de bille pour différentes fractions massiques initiales $C_0=7\%$, 12% , 18% et 25%

Cela s'explique par le fait que dans cet intervalle de diamètre d entre $[5,50\mu\text{m}]$, les billes ne sont pas monodisperses, de ce fait les effets de bord sur la porosité ne sont plus applicables. En conséquence, le temps d'apparition du premier cristal sera plus long et nous ajustons mieux les résultats expérimentaux avec ceux numériques.

D'autres éléments d'explication de ce décalage de temps de première cristallisation entre les résultats expérimentaux et numériques peuvent être liés aux hypothèses faites lors de notre modélisation. Dans un premier temps, l'augmentation du temps d'apparition du premier cristal est probablement due à l'hypothèse adoptée dans le modèle numérique et qui consiste à ce que les billes de petit diamètre de l'intervalle $[5-50\mu\text{m}]$ soient monodisperses; ce qui n'est pas le cas dans les expériences physiques.

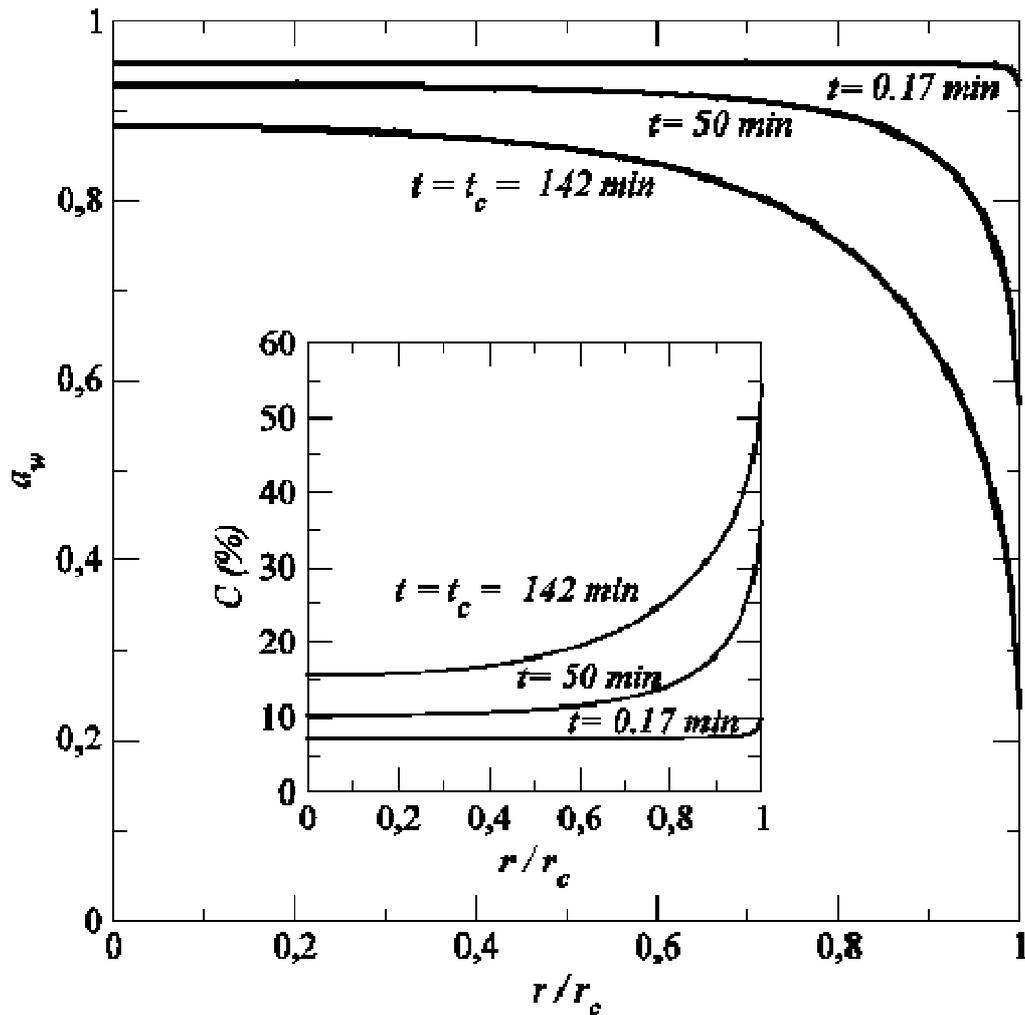


Figure 18: Profil de distribution de l'activité de l'eau en présence de sel dissous à la surface de milieu poreux à différents temps de simulation en modèle 2D avec porosité variable, densité de flux d'évaporation non uniforme à l'interface et un diamètre $d=27.5\mu\text{m}$, $\sigma=2$, la figure insérée montre la répartition de la fraction massique à la surface

L'autre approche simpliste adoptée est celle qui consiste à considérer que le transfert de masse externe est stationnaire, indépendant du temps, et est fonction de l'espace (équation 3). Cependant, selon les travaux de Masmoudi et Prat (1991), ce point sera remis en question (figure 18).

En effet, notre hypothèse est valable quand la pression de vapeur est spatialement uniforme. Quoique, au cours du séchage, la fraction massique à la surface du milieu poreux devient non uniforme à cause de la forte évaporation en périphérie de l'échantillon (figure 19).

pression de vapeur est élevée, vers le bord du milieu poreux. Dans nos travaux, cet effet n'est pas pris en compte. Pour prendre en compte les variations de transfert de masse extérieur, une option serait d'éviter l'utilisation d'un coefficient de transfert de masse extérieur et de résoudre directement l'équation gouvernant le transfert de masse extérieur comme le montre les travaux de Masmoudi (1991), Veran-Tissoires (2012a) et Defraeye (2012). Un couplage supplémentaire de transfert de masse extérieur avec les deux autres équations d'écoulement (équation 10) et transport de sel (équation 21) en milieu poreux est nécessaire pour atténuer ce manque, ce qui constitue une des perspectives à ce travail.

Nous avons mis en évidence lors de la discussion de la figure 14 que le paramètre de sursaturation σ est indépendant de diamètre des billes. De ce fait, une autre explication de ce décalage de temps de première cristallisation expérimental et numérique serait de supposer qu'on a une augmentation de la sursaturation à l'interface quand le diamètre des billes diminue. Diverses études se sont déjà intéressées à la modification des propriétés de transport dans le cas du séchage en présence de sels dissous, mais à notre connaissance, aucune ne porte sur les effets de la sursaturation mentionnée dans la littérature. Nous supposons durant tout ce travail que la sursaturation σ est plus grande que 1 quelle que soit le diamètre des billes. La sursaturation σ est assimilée à 2 afin d'obtenir des temps de première cristallisation les plus proches des temps expérimentaux.

IX. Conclusion :

Ces études principalement numériques nous ont permis de mettre en évidence l'influence de plusieurs facteurs sur la distribution de la fraction massique dans un milieu poreux au cours du séchage et aussi sur le temps d'apparition du premier cristal à la surface du milieu poreux. Le premier résultat est l'influence de la répartition de la densité de flux d'évaporation à la surface d'un échantillon sur la cristallisation et par conséquent sur le temps de première cristallisation. Lorsque la répartition de la densité de flux n'est pas homogène le long de l'interface, la cristallisation se forme préférentiellement dans les zones de forte évaporation. Le second paramètre sensible dans notre modèle est la porosité de milieu. L'effet de l'augmentation de la porosité à proximité de la paroi conduit à une désaturation préférentielle en périphérie de milieu poreux. Ceci induit la hausse locale de la vitesse interstitielle imposée par le flux d'évaporation. Ce qui aboutit à une augmentation locale de la fraction massique de sel sous l'effet de l'advection et un temps de première cristallisation plus court. Numériquement, nous avons montré que ces variations de la porosité avec la distance qui la sépare de la paroi semblent avoir un impact important sur le temps de première cristallisation.

Lors du séchage, deux principaux facteurs expliquent la dépendance du temps de première cristallisation avec la taille des billes. Le premier facteur est relatif aux effets gravitaires qui se caractérisent par une distribution du champ de saturation non uniforme sur la verticale. Ces variations sont plus importantes quand les billes sont de plus grand diamètre. Nous remarquons que lorsque le diamètre est dans la gamme des petites billes testées, le temps d'apparition du premier cristal est plus long. Ceci est confirmé expérimentalement et numériquement. Le second facteur est lié à l'effet de paroi de la porosité puisque l'épaisseur de la zone de variation de porosité sera plus petite lorsque les billes sont de plus petit diamètre.

Une autre explication de ce décalage entre les temps d'apparition de première cristallisation numérique et expérimental serait de supposer qu'une sursaturation prend place à l'interface avant la cristallisation.

Chapitre 4 :

Séchage d'une colonne hétérogène constituée d'une zone centrale poreuse à pores fins entourée d'une zone à pores plus grossiers

I. Introduction :

Ce chapitre porte sur la cristallisation à la surface d'un échantillon de milieu poreux homogène et hétérogène initialement saturé par une solution aqueuse de NaCl durant le séchage. Nous nous intéressons en particulier à la localisation de la cristallisation à la surface dans le cas du milieu hétérogène. L'étude expérimentale met en évidence une cristallisation préférentielle à la surface de milieu le plus grossier. Le dispositif expérimental est analogue à celui présenté dans le chapitre 1.

II. Expérience :

L'expérience consiste à faire sécher un échantillon de milieu poreux homogène ou hétérogène initialement saturé par une solution saline dans un air sec. Au cours du temps, la saturation du milieu poreux diminue et l'évaporation entraîne la cristallisation du sel sous forme d'efflorescence à la surface du milieu poreux où se produit l'évaporation. Nous étudions l'effet de l'hétérogénéité de milieu sur la localisation de la cristallisation à la surface de milieu poreux.

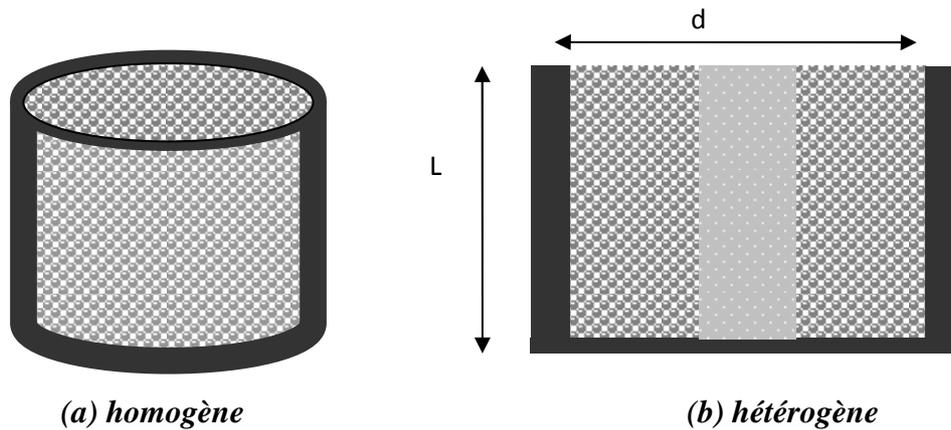


Figure 1 : Représentation schématique des échantillons homogène (a) et hétérogène (b) étudiés

1. Description du dispositif expérimental :

Les expériences sont réalisées pour un ciel $\delta=15\text{mm}$ (cf. Chapitre 1) qui impose une répartition de densité de flux d'évaporation quasi-uniforme à la surface de l'échantillon. Les milieux poreux modèles homogène et hétérogène étudiés sont en partie non consolidés. Il est donc indispensable de les placer dans un contenant cylindrique creux en téflon. L'échantillon poreux utilisé pour cette expérience est formé par un empilement de billes de verre hydrophiles pour le cas homogène. Dans le cas hétérogène on garde les mêmes billes de verre que dans le cas homogène en périphérie du cylindre et on place au centre une mèche constituée d'un empilement de billes de verre frittées, réalisé par la société allemande ROBU. Ainsi nous obtenons un milieu central plus fin au centre qu'à la périphérie. Le sel considéré dans nos expériences est le chlorure de sodium (NaCl). Les expériences ont été faites pour deux fractions massiques initiales en sel C_0 : 25g de sel/100g de solution et 15 g de sel/100g de solution.

Le contenant est de forme cylindrique de diamètre intérieur $D=38$ mm et de hauteur $L=50$ mm, ouvert en haut et fermé en bas. Les billes sont tamisées pour ne garder que celles dont le diamètre d est compris entre 1,2 mm et 1 mm, puis ces billes et la mèche ROBU sont lavées dans un premier temps avec un bain de Décon90 dilué dans de l'eau chaude. Elles sont ensuite rincées une dizaine de fois et enfin séchées pendant 2 heures au four. Lors du remplissage des échantillons nous essayons de mettre au fond du contenant les trois quarts de la solution. Ensuite, nous fixons la mèche ROBU au centre

de l'échantillon et nous terminons par l'ajout des grosses billes (billes de verre). Pendant le remplissage par les billes nous vibrons légèrement l'échantillon pour qu'il soit bien tassé à l'aide d'un bouchon en téflon gradué latéralement qui permet de fixer le ciel δ à la valeur souhaitée (15mm). Une fois les billes tassées, nous rajoutons avec une pipette une petite quantité de solution saline si besoin jusqu'à ce que le milieu soit complètement saturé en solution. Cette opération permet aussi de supprimer d'éventuelles poches d'air piégées lors du remplissage. Après cette étape, il est généralement nécessaire d'ajouter de nouvelles billes pour atteindre le niveau souhaité initialement. Enfin nous nettoyons les bords avec un coton tige plongé dans l'éthanol.

Une fois le remplissage terminé, une plaque de plastique est placée sur l'ouverture du milieu poreux afin de stopper toute évaporation avant le début de l'expérience.

Cet ensemble est placé dans une enceinte en plexiglas fermée et régulée en température. L'enceinte est équipée d'un bain thermostaté relié à un serpentin enroulé autour des parois latérales afin de l'isoler thermiquement et garder ainsi une température interne uniforme. L'humidité relative est contrôlée par une solution hygroscopique sursaturée de bromure de lithium (LiBr) disposée sur le fond de l'enceinte (cf Chapitre 1 pour plus de détails).

Le système est placé sur une balance (Mettler PM 6100, précision 0.001g) reliée à un ordinateur qui permet un enregistrement automatique de la masse d'eau perdue toutes les minutes (logiciel Panel 1). La température et l'humidité relative sont relevées par une sonde (RH, T) située en haut de l'enceinte et reliée à un ordinateur qui permet l'enregistrement automatique de la température et l'humidité relative toutes les 5 minutes à l'aide du logiciel (HW3). Enfin un appareil photographique est placé au dessus de l'enceinte pour assurer le suivi des efflorescences. Les photographies sont prises toutes les 10 minutes. Après la fermeture de l'enceinte, le ventilateur est mis en route pendant quelques minutes afin d'homogénéiser l'humidité relative dans l'enceinte. Lorsque l'humidité relative dans l'enceinte s'est stabilisée, le ventilateur est stoppé. Après quelques minutes, la plaque en plastique posée sur l'ouverture de l'échantillon est retirée et plaquée contre le couvercle de l'enceinte à l'aide d'un système de fils.

Nous lançons l'expérience, tout d'abord la pesée, puis les relevés d'humidité relative et de température, et finalement la prise d'image. Le dispositif expérimental est schématisé sur la figure 2. L'expérience dure typiquement de 8 à 10 jours.

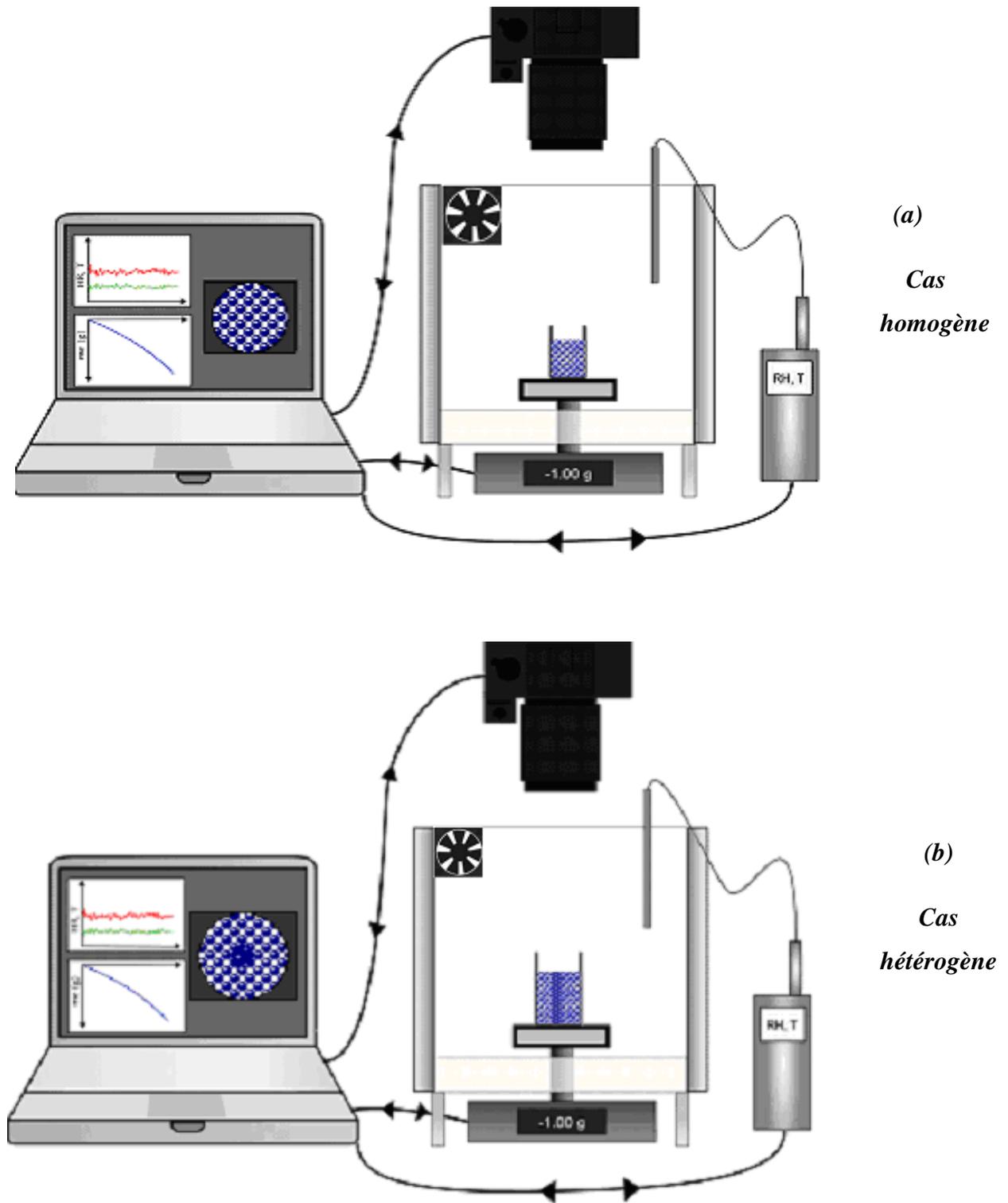
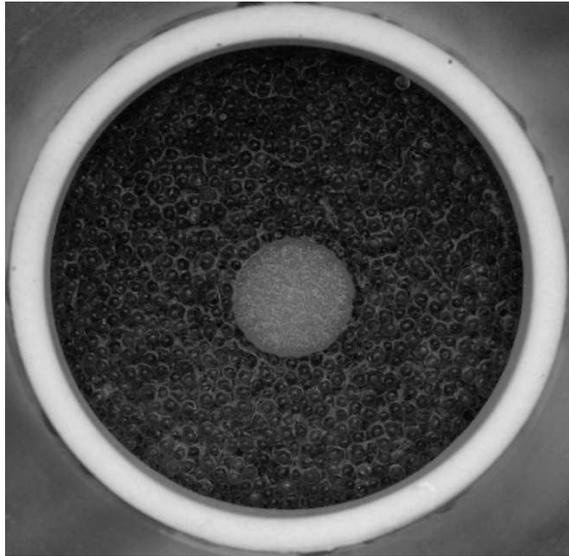


Figure 2 : Représentation schématique du montage expérimental

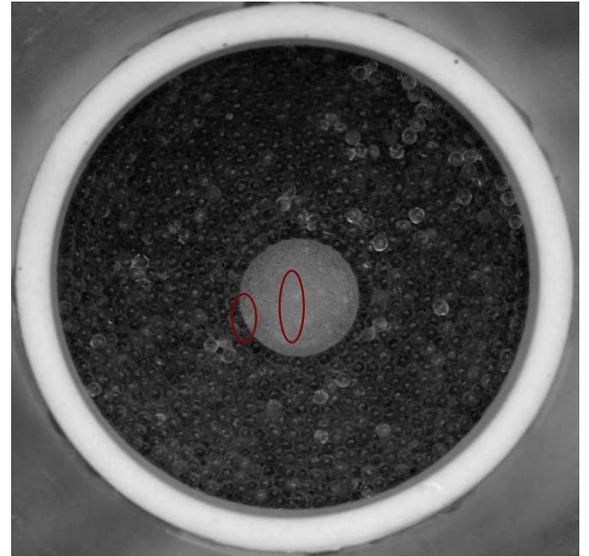
2. Résultats expérimentaux :

Au cours de l'évaporation, la fraction massique de la solution augmente à la surface jusqu'à atteindre la fraction massique de cristallisation C_{cris} , ce qui entraîne un dépôt de sel à la surface du milieu poreux sous forme d'efflorescences.

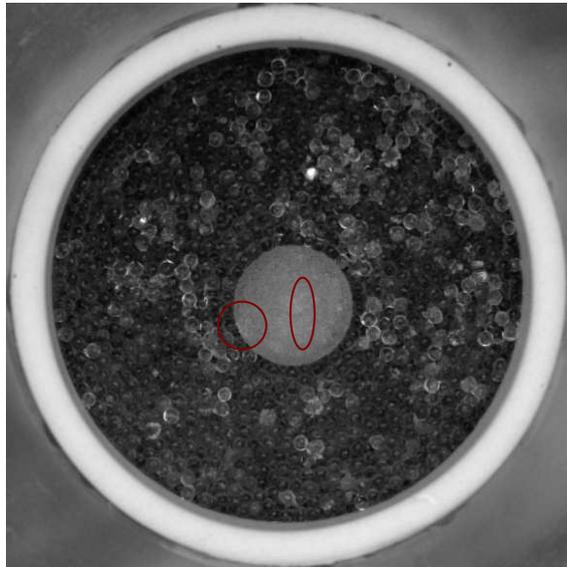
2.1. Fraction massique initiale 25%



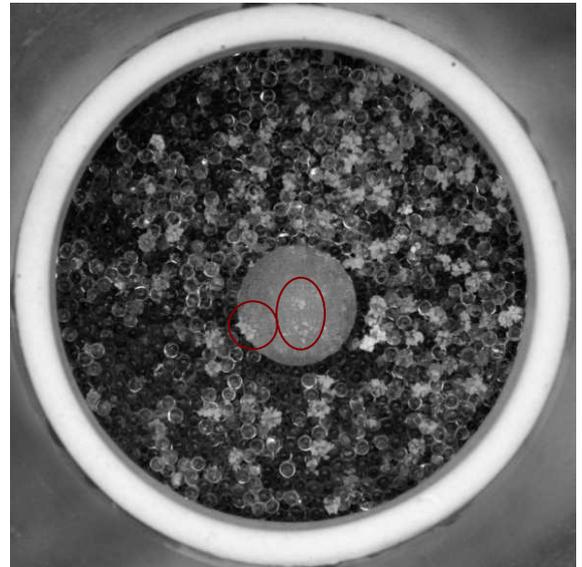
t=10min



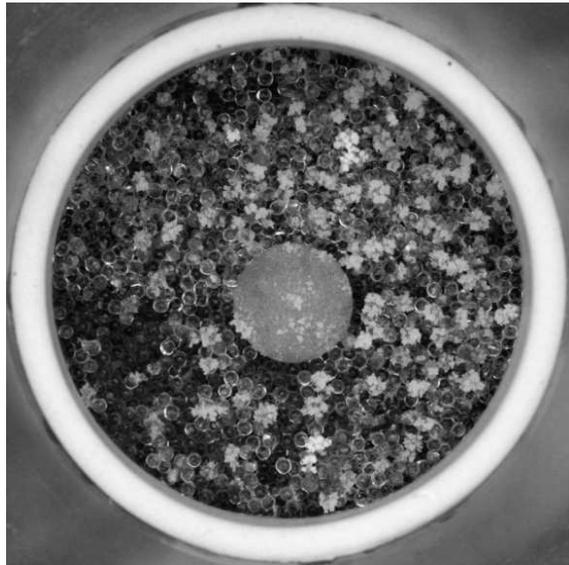
t=600min



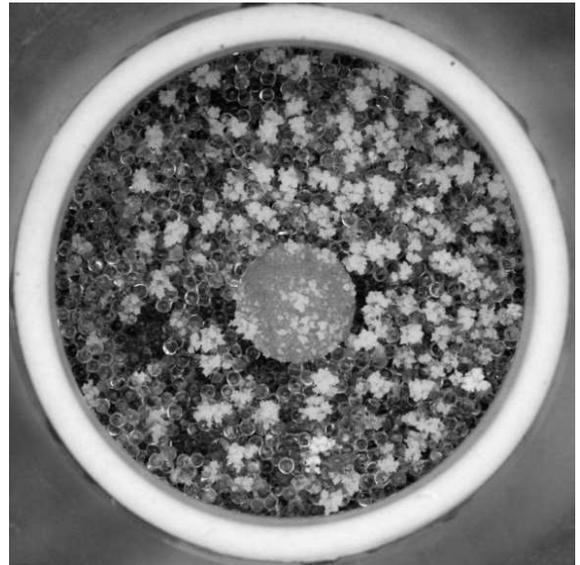
t=780min



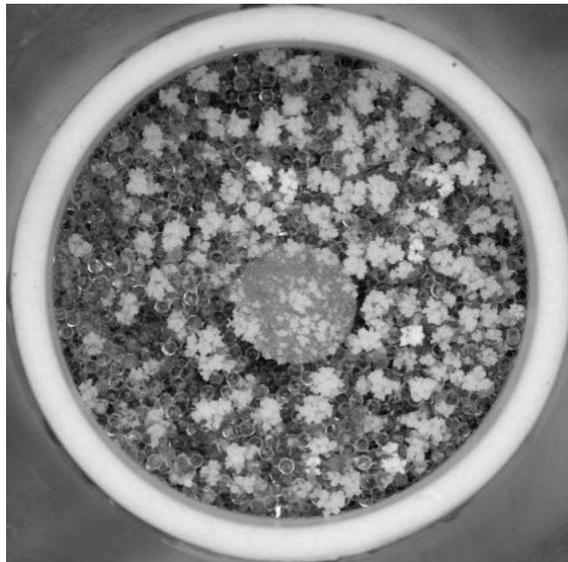
t=1360min



t=1780min



t=2470min



t=3080min

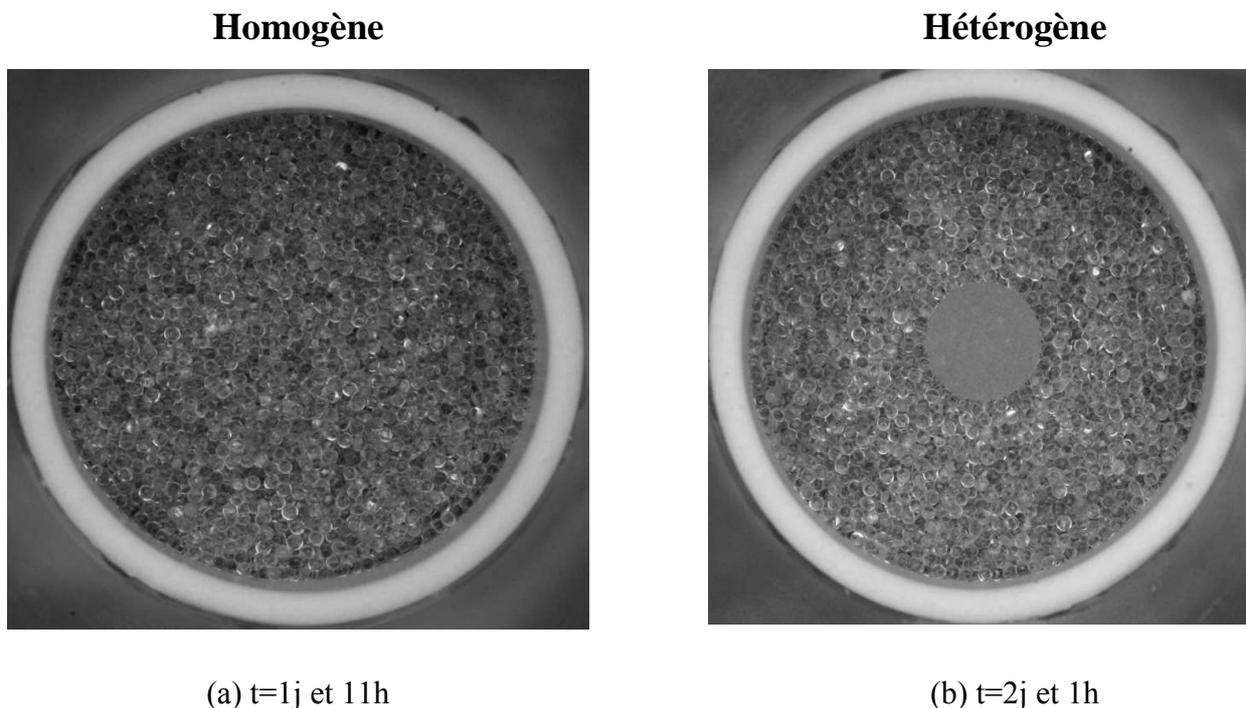
Figure 3: Images de la surface de l'échantillon pour la fraction massique initiale $C_0=25\%$ à deux instants au cours du séchage. Les cercles rouges montrent les lieux d'apparition des premières efflorescences.

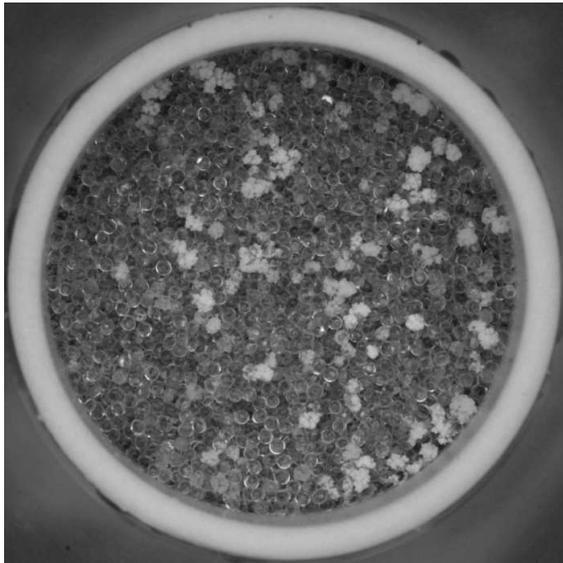
Comme le montre la figure 3, on ne remarque pas une influence très marquée de l'hétérogénéité sur la distribution de l'efflorescence pour cette valeur initiale de la fraction massique en sel. Les efflorescences apparaissent aussi bien à la surface du milieu fin que du milieu grossier. On peut cependant remarquer que les structures d'efflorescence paraissent plus développées à la surface du milieu grossier (Figure.3).

Même si la qualité des images ne permet pas une identification très nette des premières efflorescences, la vision du film du développement des efflorescences suggère que les efflorescences apparaissent d'abord à la surface du milieu fin (figure 3).

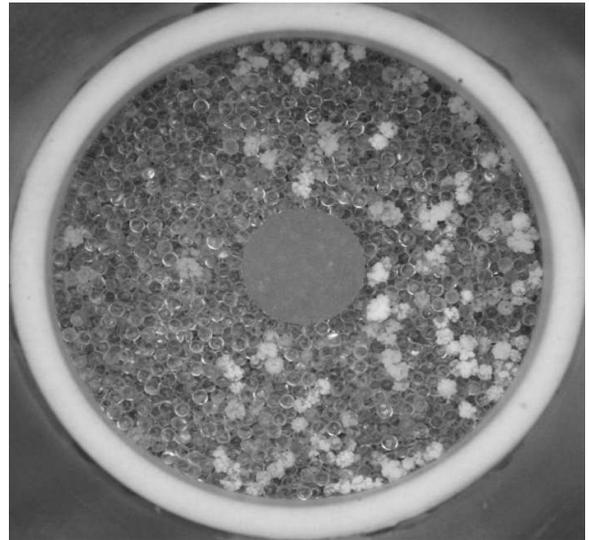
2.2. *Fraction massique initiale 25%*

Comme le montre la Figure 4, l'effet de l'hétérogénéité du milieu est tout à fait notable en revanche dans le cas de la fraction massique initiale de 15%. Ainsi, alors que la cristallisation se produit sans localisation préférentielle à la surface de l'empilement de billes dans le cas homogène, celle-ci se produit préférentiellement à la surface du milieu grossier dans le cas hétérogène. On peut aussi noter que la cristallisation apparaît un peu plus rapidement dans le cas du milieu homogène. En comparant les images de la Figure 4 à même masse d'eau perdue (figure 4(a), (b), (c) et (d)) et au même instant (figure 4 (e) et (f)), nous observons que la croissance des efflorescences est clairement beaucoup plus marquée à la surface du milieu grossier.

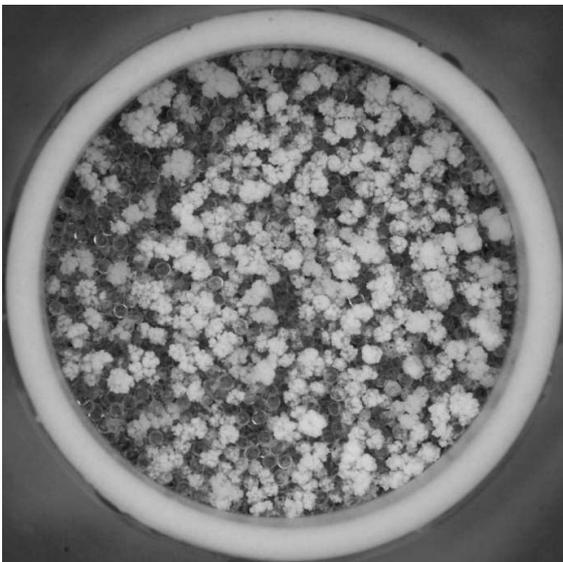




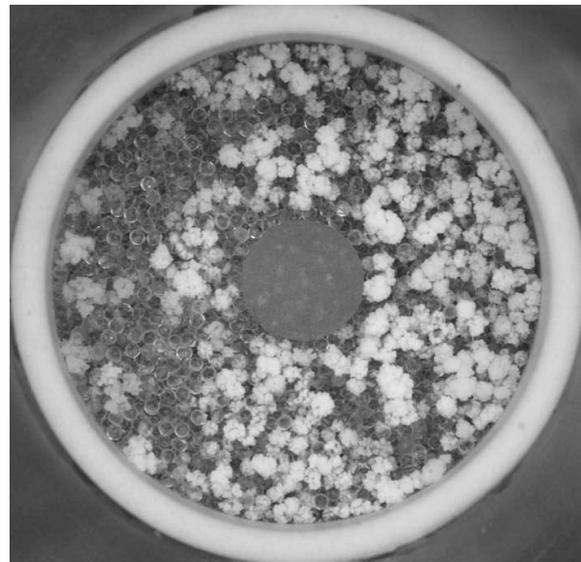
(c) $t=2j$ et 16h



(d) $t=3j$ et 30min



(e) $t=3j$ et 22h



(f) $t=3j$ et 22h

Figure 4: Images de la surface de l'échantillon pour la fraction massique initiale $C_0=15\%$. Cas homogène (à gauche) et cas de la mèche hétérogène (à droite) au cours du séchage à différents instants.

Le visionnage du film montrant le développement des efflorescences indique que dans le cas 15% la première efflorescence apparaît à la périphérie de la surface du milieu grossier (Figure 5).

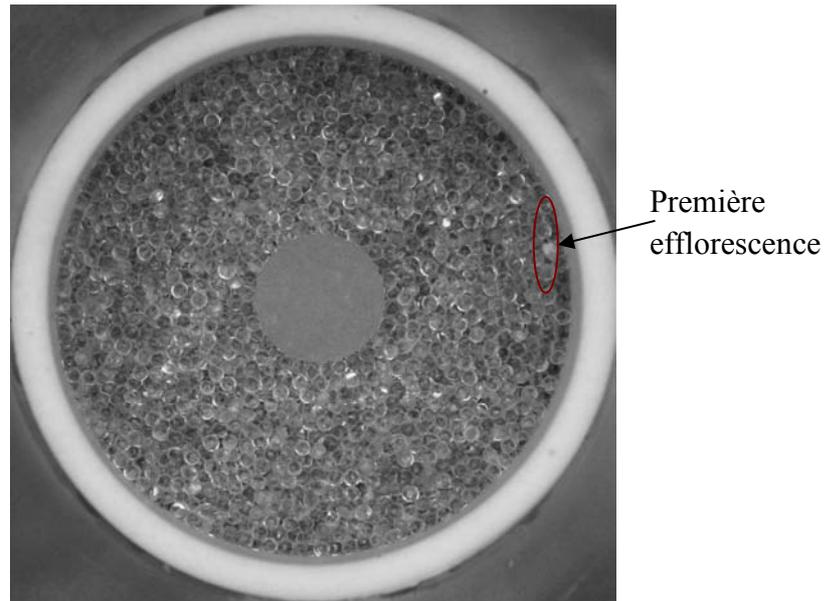


Figure 5: Image de la surface de l'échantillon pour la fraction massique initiale $C_0=15\%$ dans cas de la mèche hétérogène lorsque la première efflorescence apparaît à $t=1j22h$.

La figure 6 montre la masse d'eau perdue au cours du temps pour les deux types de milieu. Comme on peut le voir le taux d'évaporation varie très peu entre l'échantillon homogène et l'échantillon hétérogène.

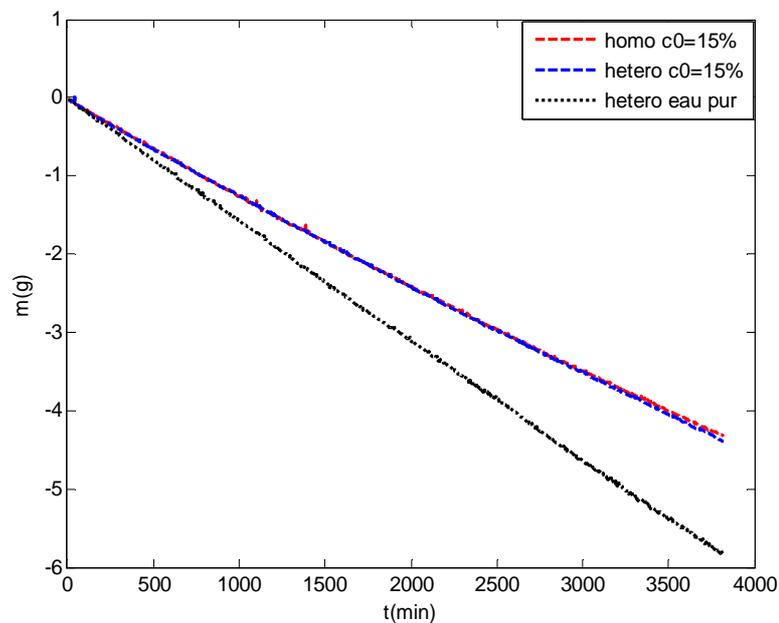


Figure 6: Évolution de la masse d'eau perdue au cours de séchage pour la fraction massique initiale $C_0=15\%$ ainsi que dans le cas de l'eau pure pour le milieu hétérogène pour un ciel de 15mm

Le taux d'évaporation total J (kg/s) pour les différentes configurations déduit de ces données de perte de masse est donné dans le tableau 1. À partir du taux d'évaporation et en divisant par la surface d'évaporation nous obtenons la densité de flux moyenne j (kg/m²/s). Cette grandeur est utile pour spécifier la condition à la limite dans les calculs qui vont suivre. Ainsi, la vitesse de filtration à l'interface s'écrit alors comme suit :

$$V_0 = \frac{J}{\rho_s A} \quad (1)$$

où ρ_s est la masse volumique de la solution saline et A est la surface d'évaporation.

Tableau 1 : Taux d'évaporation total dans les expériences

	J (kg/s)
hétérogène $C_0=15\%$	$1.87.10^{-8}$
homogène $C_0=15\%$	$1.89.10^{-8}$
hétérogène eau pure	$2.54.10^{-8}$

III. Modélisation mathématique:

Dans ce qui suit, nous effectuons une étude numérique du transport de sel à l'intérieur du milieu poreux en coordonnées 2D axisymétrique jusqu'à ce que la fraction massique de cristallisation C_{cris} soit atteinte. Nous centrons notre étude sur la variation de la fraction massique en sel à la surface de l'échantillon. L'étude est basée sur le modèle continu suivant, identique à celui déjà utilisé dans le chapitre précédent.

Nous considérons un milieu poreux rigide dont la perméabilité k et la porosité ε peuvent varier spatialement. Dans cette partie, nous considérons plus précisément un milieu poreux à deux régions avec ε_1 et ε_2 (resp. K_1 et K_2) la porosité (resp. la conductivité hydraulique) de chacune des deux régions.

Pour calculer la fraction massique en sel $C(r, z)$, nous considérons comme connues :

- La géométrie du milieu
- Les propriétés locales du milieu : $L, \delta, \varepsilon_1, \varepsilon_2, k_1, k_2, R_1$ et R_2 .

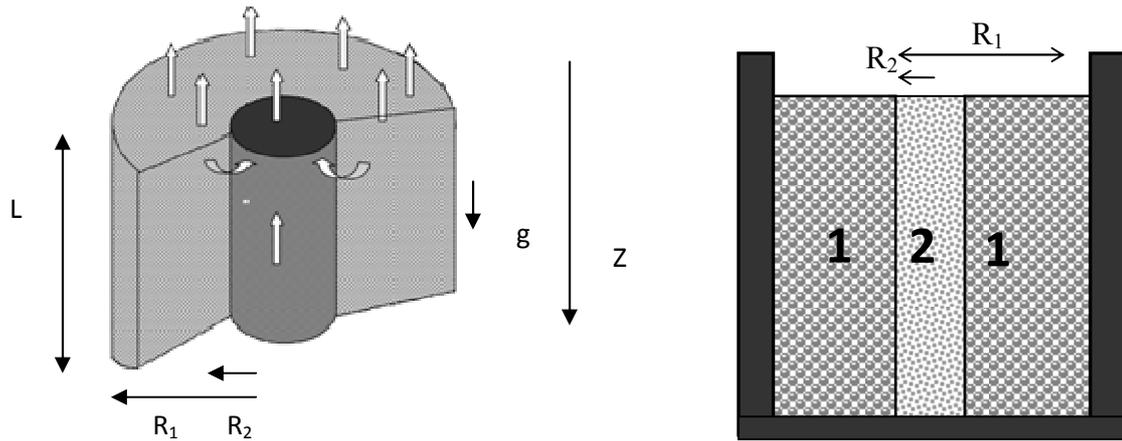


Figure 7 : Représentation schématique d'un échantillon hétérogène

Le transport de sel se fait à la fois par diffusion-convection et est régi par les équations suivantes :

$$\frac{\partial(\varepsilon \rho_s S C)}{\partial t} + \nabla(\varepsilon \rho_s S \mathbf{U}_{\text{int}} C) = \nabla(\varepsilon \rho_s S D_s^* \nabla C) \quad \text{dans } \Omega \quad (2)$$

$$(\varepsilon \rho_s S C \mathbf{U}_{\text{int}} - \varepsilon \rho_s S D_s^* \nabla C) \cdot \mathbf{n} = 0 \quad \text{sur } \partial \Omega \quad (3)$$

où Ω est le domaine poreux et $\partial \Omega$ est la frontière de ce domaine ; \mathbf{U}_{int} est la vitesse interstitielle $\mathbf{U}_{\text{int}} = \frac{V}{\varepsilon S}$ où V : vitesse de Darcy ; C est la fraction massique en sel dissous. D_s^* est le coefficient de diffusion effectif du sel dissous dans l'eau. Il dépend de la saturation S (Moldrup, 2001).

$$D_s^* = \varepsilon^{0.4} \left(\frac{S - S_c}{1 - S_c} \right)^{1.5} D_s$$

où $D_s = 1.3e^{-9} m^2 / s$ est le coefficient de diffusion moléculaire du sel dissous dans l'eau.

Pour résoudre l'équation (2), nous avons besoin de connaître à chaque instant les champs de saturation et de vitesse dans le milieu poreux. Ces champs sont obtenus à partir du modèle classique qui décrit l'écoulement de la phase liquide en milieu non saturé.

$$\varepsilon \rho_s \frac{\partial S}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_s V) = 0 \quad (4)$$

Où la vitesse de filtration est donnée par la Loi de Darcy généralisée :

$$V = - \frac{k k_r(S)}{\mu} \nabla (P_l - \rho_s g) \quad (5)$$

Où la perméabilité intrinsèque du milieu poreux k est estimée avec la formule de Kozeny-Carman $k = \frac{\varepsilon^3 d^2}{180(1-\varepsilon)^2}$, ε est la porosité de milieu et d est le diamètre des billes ; k_r est la perméabilité relative au liquide. Pour un empilement aléatoire de billes monodisperses $k_r(S) = \frac{(S-S_c)^3}{(1-S_c)^3}$ (Kaviany, 1991) où S_c est la saturation correspondant au second seuil de percolation. Nous avons pris $S_c=0.1$ dans nos simulations ; μ est la viscosité dynamique du liquide (Kg/m/s) et P_l est la pression dans la phase liquide qui est reliée à la pression capillaire P_c suivant l'équation :

$$P_l = P_{am} - P_c \quad (6)$$

Où P_{am} est la pression de la phase gazeuse (= pression atmosphérique) qui est supposée uniforme et prise égale à zéro par convention. Il est à noter que compte tenu de la présence d'hétérogénéité. Le modèle est finalement formulé en utilisant la pression du liquide comme variable principale exactement comme dans le chapitre précédent.

Compte tenu des résultats du chapitre qui précède concernant la sursaturation, les simulations numériques sont stoppées lorsque on atteint la sursaturation $\sigma = 2$ à la surface du milieu poreux.

Au cours de notre étude de l'échantillon hétérogène colonne, les paramètres que l'on étudie sont le contraste de perméabilité et le contraste de porosité, notés k_1 / k_2 et $\varepsilon_1 / \varepsilon_2$. Il s'agit des rapports entre la propriété du milieu grossier notés 1 et celle du milieu fin noté 2. Le milieu fin correspond à r compris entre 0 et R_2 , le rayon délimitant le milieu central et le milieu grossier correspond à r entre R_2 et R_1 Ainsi pour faciliter les calculs, la variation des propriétés (k et ε) entre les deux milieux est approchée par une fonction de Heaviside arrondie, implémentée directement dans Comsol Multiphysics.

La porosité et la perméabilité s'écrivent suivants les équation (7) et (8):

$$\varepsilon(r) = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \cdot f_{lc} 2hs(r - R_2, \Delta r) + \varepsilon_2 \quad (7)$$

$$k(r) = (k_1 - k_2) \cdot f_{lc} 2hs(r - R_2, \Delta r) + k_2 \quad (8)$$

Où

$$f_{lc} 2hs = 0 \quad \text{si } r < R_2 - \Delta r$$

$$f_{lc} 2hs = 1 \quad \text{si } r > R_2 - \Delta r$$

D'autre part, afin de limiter les erreurs numériques, le domaine a été maillé finement dans la zone proche de la surface et dans la zone de frontière entre les deux milieux. Dans nos calculs on suppose que la densité de flux est uniforme le long de la surface, Nous nous intéresserons au temps de première cristallisation, à la localisation de la cristallisation, et ce pour différentes valeurs de k_1/k_2 et $\varepsilon_1/\varepsilon_2$.

IV. Etude numérique pour les conditions de l'expérience:

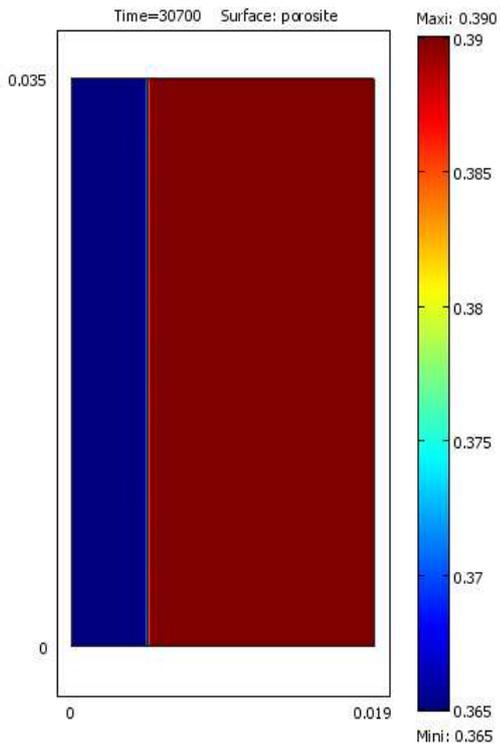
Les simulations sont effectuées en essayant d'imposer des valeurs des paramètres aussi proches que possible de l'expérience. Les estimations de la porosité et de la perméabilité pour chacun des deux milieux sont présentées dans le tableau suivant:

Tableau 2. *Perméabilité et porosité de chaque milieu dans l'expérience (d'après Veran-Tissoires 2011). Dans le cas du milieu fin, la taille des billes est estimée à partir de la porosité et de la perméabilité via la relation de Kozeny-Carman.*

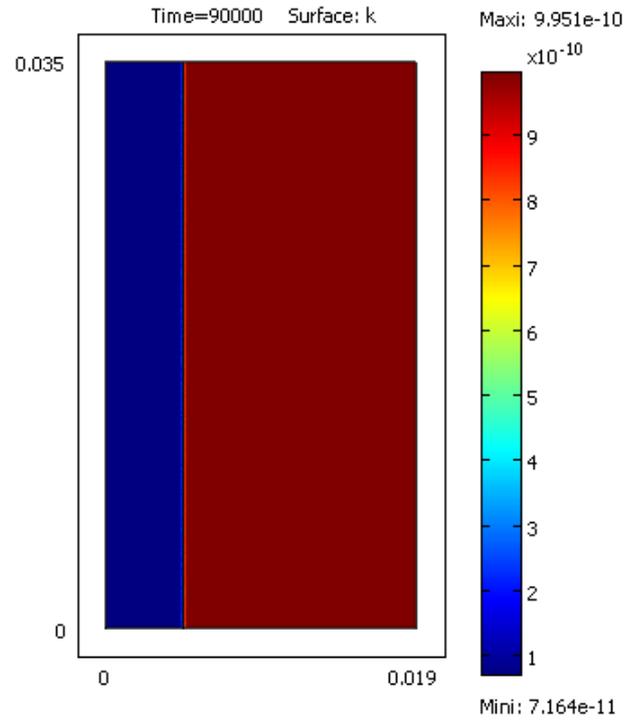
	d (μm) (taille des billes)	k (m^2)	Porosité
Milieu 1 (Milieu grossier)	1000	$9.95 \cdot 10^{-10}$	0.39
Milieu 2 (Milieu fin, mèche « Robu »)	327	$7.16 \cdot 10^{-10}$	0.365
k_1/k_2	-	0.072	-
$\varepsilon_1/\varepsilon_2$	-	-	0.94

Il est à noter cependant que nous considérons une vitesse d'évaporation uniforme à l'interface. De plus, nous ne prenons pas en compte dans cette section la possible variation de la porosité près des parois du cylindre creux limitant le milieu poreux. Cet effet est étudié dans la section 4.

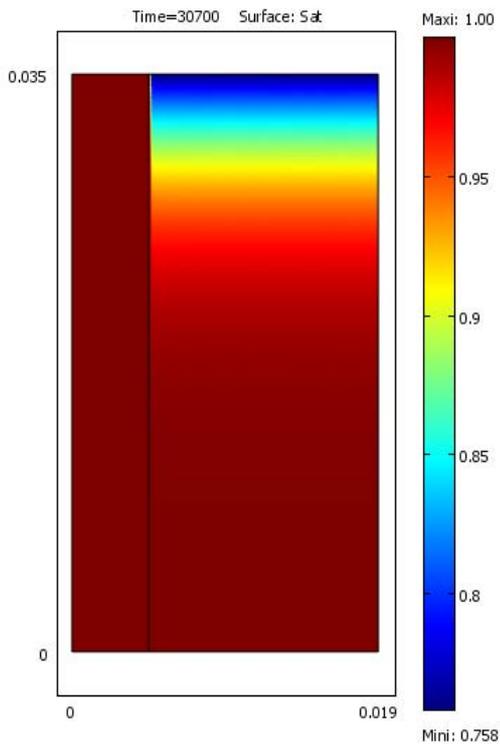
La figure 8 illustre les distributions de la porosité (a), de la perméabilité (b) dans l'expérience ainsi que les champs de saturation (c) et de vitesse de Darcy (d) obtenues numériquement à la fin de la simulation.



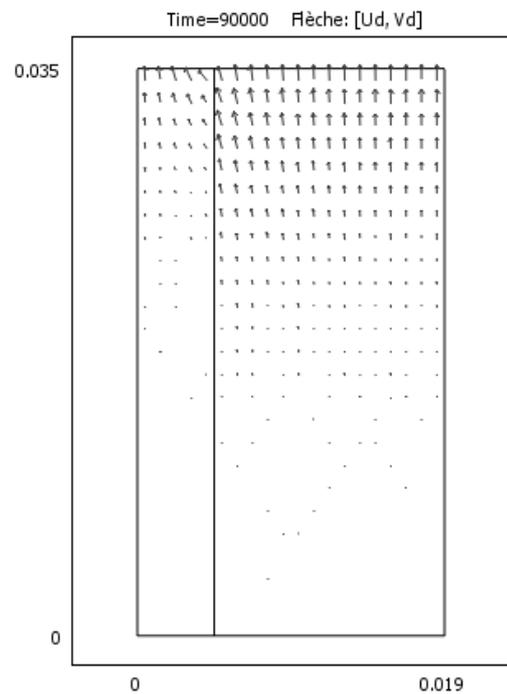
(a) Champ de porosité



(b) Champ de perméabilité



(c) Champ de Saturation



(d) Champ de vitesse de Darcy

Figure 8 : champs de porosité (a) de perméabilité (b) de saturation (c) et de vitesse de Darcy (d)

On ne peut noter que le séchage est caractérisé par la désaturation du milieu le plus grossier alors que le milieu le plus fin reste complètement saturé. Ceci est évidemment pleinement cohérent avec la condition de continuité des pressions capillaires à l'interface entre les deux milieux (voir le chapitre précédant pour plus de détails).

Trois fractions massiques initiales ont été testées : $C_0=25\%$ et $C_0=15\%$ comme dans les expériences et en plus la fraction massique intermédiaire 20% .

1. Résultats pour la fraction massique initiale $C_0=25\%$

Les champs de fraction massique obtenues pour $\sigma = 1$ ($C = C_{sat}$ au point de fraction massique maximale à la surface) et $\sigma = 2$ ($C = 2C_{sat}$ au point de fraction massique maximale à la surface) sont représentés sur la figure 9. Les résultats de simulation montrent que les ions sont répartis de façon quasi uniforme sur toute l'interface pour une sursaturation $\sigma = 1$. Par contre si nous poursuivons nos calculs jusqu'à atteindre la sursaturation $\sigma = 2$, nous remarquons l'effet de l'hétérogénéité du milieu sur la répartition des ions à la surface. La fraction massique la plus élevée est alors observée à la surface du milieu grossier.

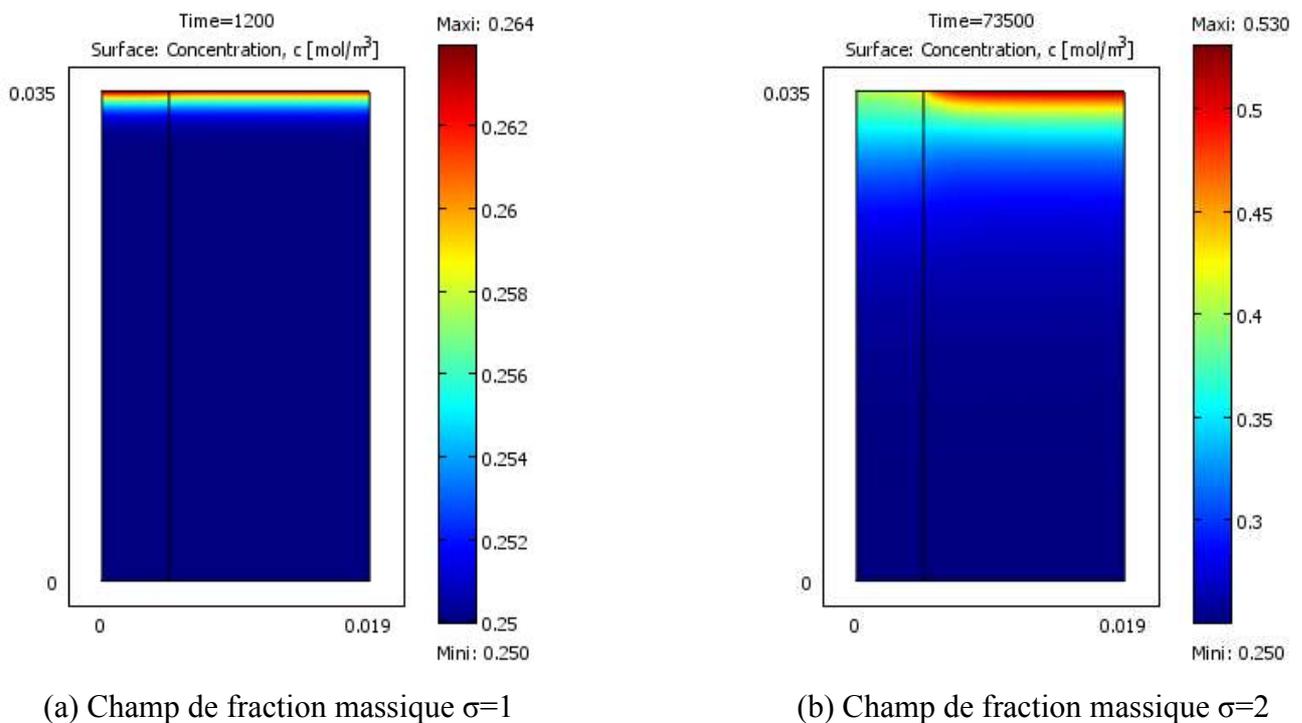


Figure 9 : champ de fraction massique pour les sursaturations $\sigma=1$ (a) et $\sigma=2$ (b)

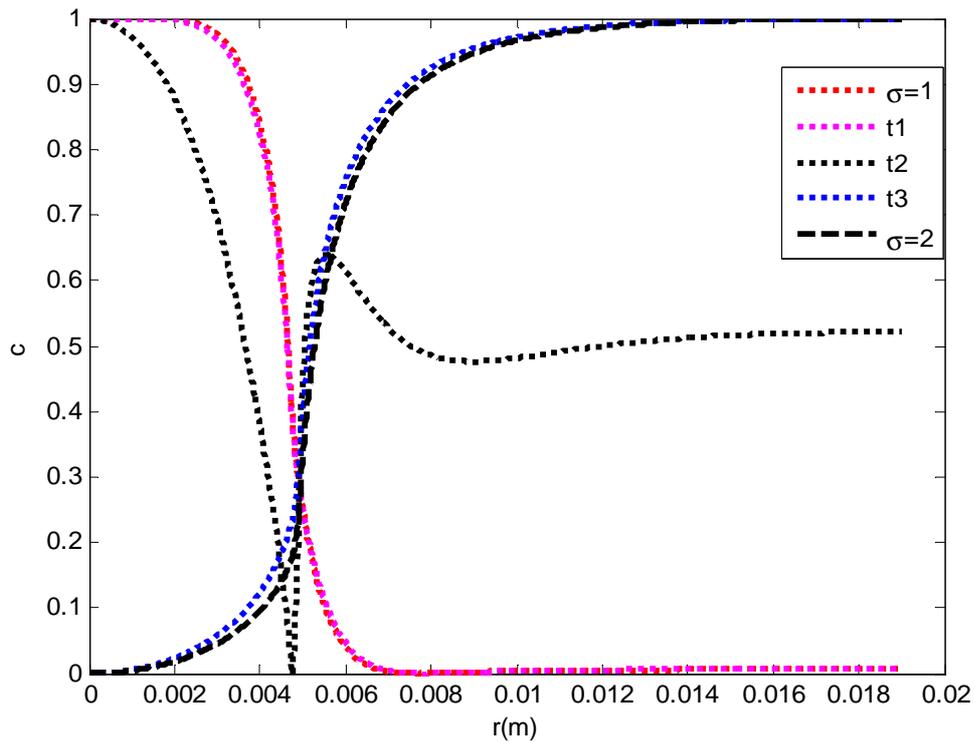


Figure 10 : Profils de la fraction massique réduite à l'interface à différents instants pour $C_0=25\%$

Ceci est également illustré sur la Figure 10 qui montre qu'aux temps courts la fraction massique est plus élevée à la surface du milieu le plus fin (du fait de sa plus faible porosité qui induit une vitesse interstitielle plus élevée) tandis qu'aux temps longs, le milieu grossier devient le lieu des vitesses interstitielles les plus élevées du fait de sa désaturation préférentielle (on rappelle l'expression de la vitesses interstitiel $U_{int} = \frac{V}{\epsilon S}$, qui est donc inversement proportionnelle à la porosité et à la saturation)

Tableau 3 : Valeurs des fractions massiques maximales et minimales à différents temps pour le cas de la fraction massique initiale de 25

t(s)	t($\sigma=1$)=1300	t1=1500	t2=5000	t3=10000	t($\sigma=2$)=73600
cmax	0,2645	0,2656	0,2821	0,4307	0,5305
cmin	0,2636	0,2647	0,281	0,3696	0,4036
cmax/cmin	1,0032	1,0033	1,0015	1,1654	1,3144

Le tableau 3 montre les valeurs extrêmes de la distribution de la fraction massique de sel à la surface à différents temps dont ceux correspondant aux sursaturations 1 (1300s) et 2 (73600 s). Comme on peut le voir la variation de fraction massique est très faible

lorsque la limite de solubilité est atteinte (26.4%, $\sigma = 1$) alors que cette variation est nette quand on atteint un niveau de sursaturation égal à 2.

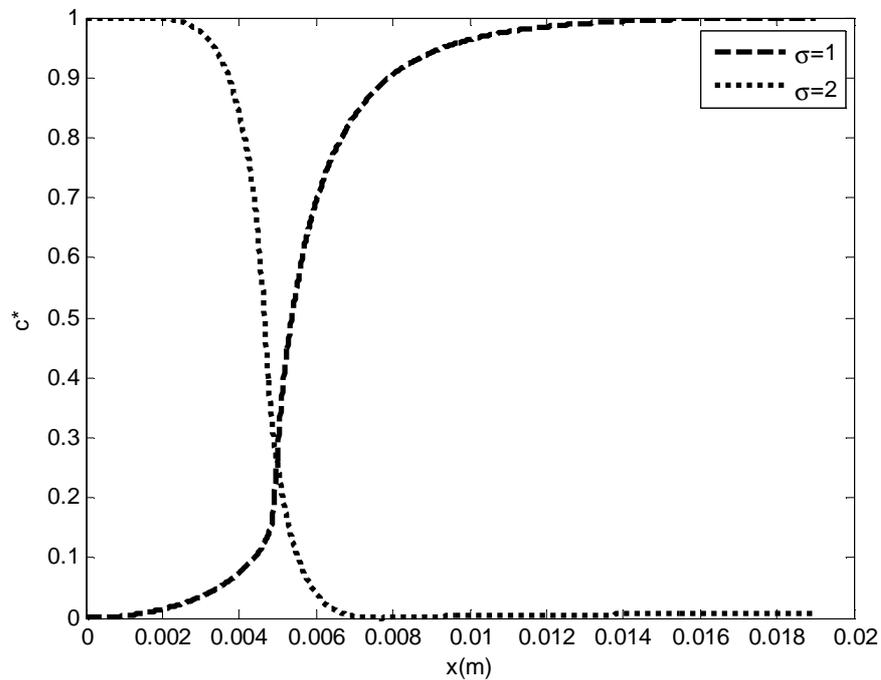


Figure 11. Profils de la fraction massique réduite à la surface du milieu poreux quand la fraction massique de cristallisation est atteinte pour $\sigma = 1$ et $\sigma = 2$ pour $C_0=25\%$

La figure 11 résume l'effet de la sursaturation avec un passage du lieu le plus probable de la cristallisation de la surface du milieu central plus fin si la sursaturation est voisine de 1 à la surface du milieu le plus grossier pour des sursaturations plus élevées.

L'expérience semble indiquer une cristallisation d'abord plutôt sur le milieu le plus fin, ce qui correspondrait à une sursaturation plutôt faible, nettement inférieure à 2 en tout cas d'après nos simulations.

2. Résultats pour une fraction massique initiale $C_0=20\%$:

L'évolution de la distribution du sel dissous à la surface est similaire au cas précédent. Ainsi, comme le montre les profils de fraction massique à l'interface de l'échantillon à différents instants présentés sur la figure 12, la fraction massique atteint son maximum au début ($t=1500s$ et $t=6000s$) à la surface du milieu le moins poreux et le moins perméable. Ensuite, le maximum de fraction massique se déplace dans la surface du milieu grossier au cours du temps. On retrouve aussi que l'amplitude des variations de la fraction massique, i.e. l'écart $C_{\max}-C_{\min}$, augmente au cours du temps (tableau 4).

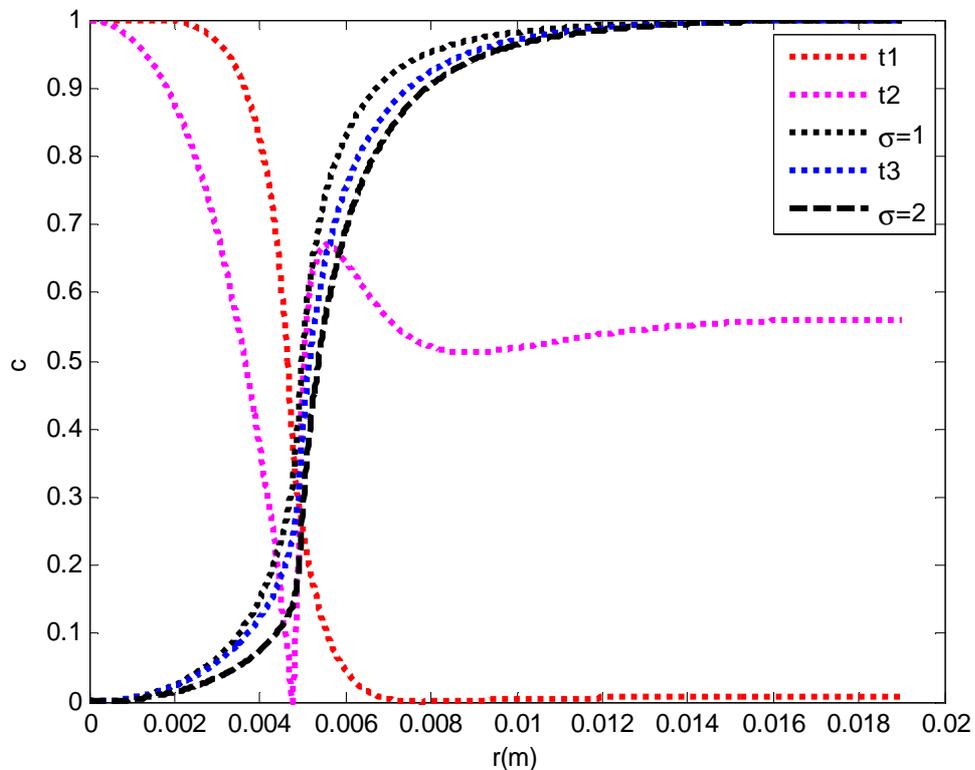


Figure 12: profil de fraction massique à l'interface à différents instants pour $C_0=20\%$

Tableau 4 Valeurs des fractions massiques maximales et minimales à différents temps pour le cas de la fraction massique initiale de 20%.

t(s)	t1=1500	t2=5000	t($\sigma=1$)=22500	t3=10000	t($\sigma=2$)=88500
c _{max}	0,2129	0,2267	0,2648	0,3515	0,5286
c _{min}	0,2121	0,2263	0,2558	0,2999	0,3505
c _{max} /c _{min}	1,0035	1,0016	1,0351	1,1719	1,5079

On peut noter que l'amplitude de la variation de la fraction massique à la surface pour un niveau de sursaturation donné augmente lorsque la concentration initiale diminue (comme le montre la comparaison des résultats des tableaux 3 et 4).

Enfin comme précédemment, la figure 13 illustre le changement de localisation du maximum en fraction massique lorsque on passe d'une sursaturation faible ($\sigma = 1$) à un niveau de sursaturation élevée ($\sigma = 2$).

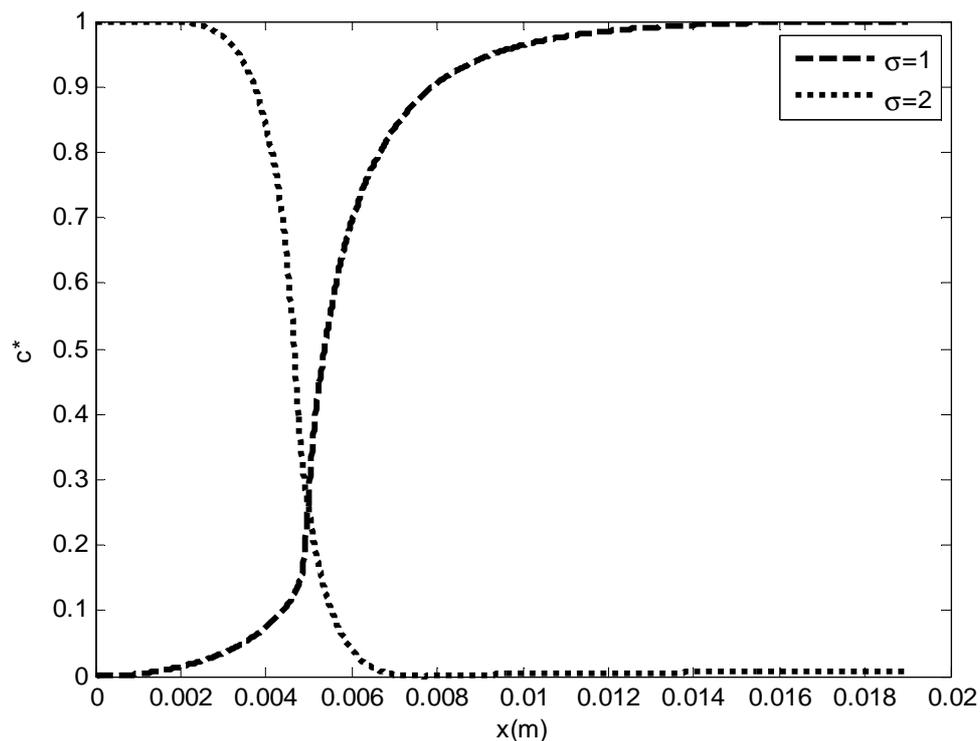


Figure 13. Profils de la fraction massique réduite à la surface du milieu poreux quand la fraction massique de cristallisation est atteinte pour $\sigma = 1$ et $\sigma = 2$ pour $C_0=20\%$

3. Résultats pour une fraction massique initiale $C_0=15\%$:

Les résultats pour cette fraction massique sont résumés sur les Figures 14, 15 et le tableau 5. Ils confirment les tendances précédentes avec cependant un changement tout à fait notable en ce qui concerne l'influence de la sursaturation sur la position du position maximum de fraction massique à la surface du milieu poreux. Comme le montre la Figure 15, le maximum est toujours obtenu à la surface du milieu grossier quelque soit le niveau de sursaturation donc même pour la sursaturation de 1. Ceci est différent des cas précédents. On rappelle en effet que pour les deux précédentes fractions massiques initiales, le maximum se déplace du milieu le plus fin vers le milieu le plus grossier quand le niveau de sursaturation augmente. Le résultat de la Figure 15 est en accord avec les expériences, qui montrent sans ambiguïté que les premiers cristaux apparaissent à la surface du milieu le plus grossier dans le cas de la fraction massique initiale de 15%.

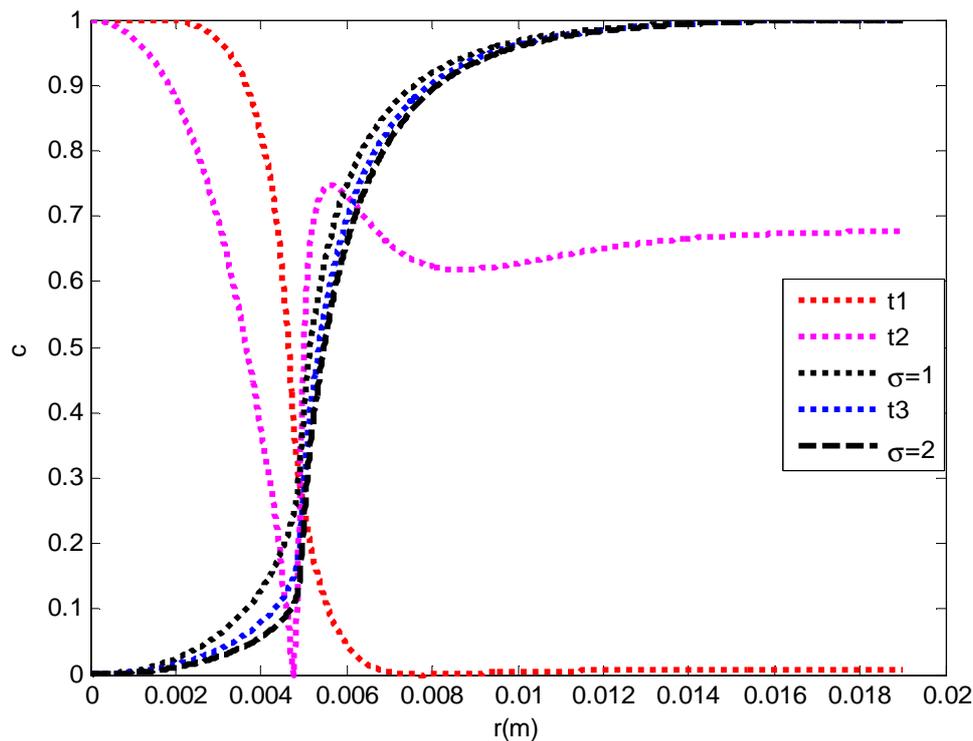


Figure 14: *profil de fraction massique à l'interface à différents instants pour $C_0=15\%$*

Tableau 5 Valeurs des fractions massiques maximales et minimales à différents temps pour le cas de la fraction massique initiale de 15%

t(s)	t1=1500	t2=6000	t($\sigma=1$)=53500	t3=90000	t($\sigma=2$)=108000
cmax	0,1601	0,1707	0,2641	0,3993	0,5293
cmin	0,15947	0,1704	0,2279	0,2694	0,2910
cmax/cmin	1,0036	1,0015	1,1589	1,4818	1,818

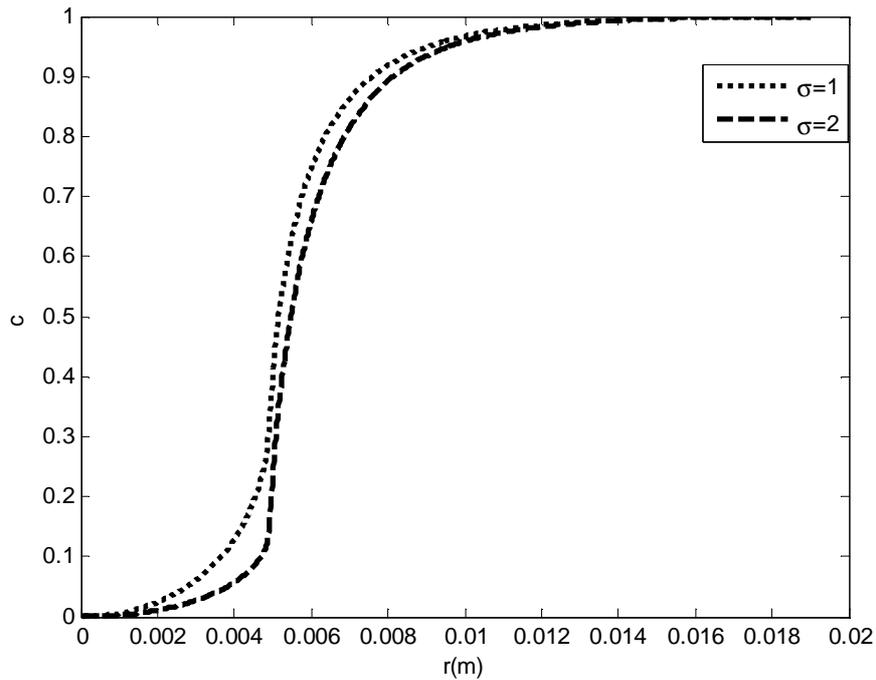


Figure 15. Profils de la fraction massique réduite à la surface du milieu poreux quand la fraction massique de cristallisation est atteinte pour $\sigma = 1$ et $\sigma = 2$ pour $C_0=15\%$

4. Amplitude de la variation de la fraction massique à la surface :

Le tableau 6 présente de façon synthétique l'influence de la fraction massique initiale en ions sur l'amplitude de la variation de la fraction massique à la surface pour les deux hypothèses de sursaturation considérées, $\sigma = 1$ ($C_{cris} = 0.264$) et $\sigma = 2$ ($C_{cris} = 0.53$). Cette amplitude est d'autant plus grande que la fraction massique initiale est faible et le niveau de sursaturation élevée.

Tableau 6. Amplitude de la variation de la fraction massique à la surface du milieu poreux en fonction de la fraction massique initiale en sel et du niveau de sursaturation

	C_0	0,15	0,2	0,25
$C_{\text{cris}}=0,264$	C_{max}	0,2641	0,2648	0,2645
	C_{min}	0,2279	0,2558	0,2636
	$C_{\text{max}}/C_{\text{min}}$	1,1589	1,0351	1,0033
$C_{\text{cris}}=0,53$	C_{max}	0,5293	0,5286	0,5305
	C_{min}	0,2910	0,3505	0,4036
	$C_{\text{max}}/C_{\text{min}}$	1,8186	1,5079	1,3144

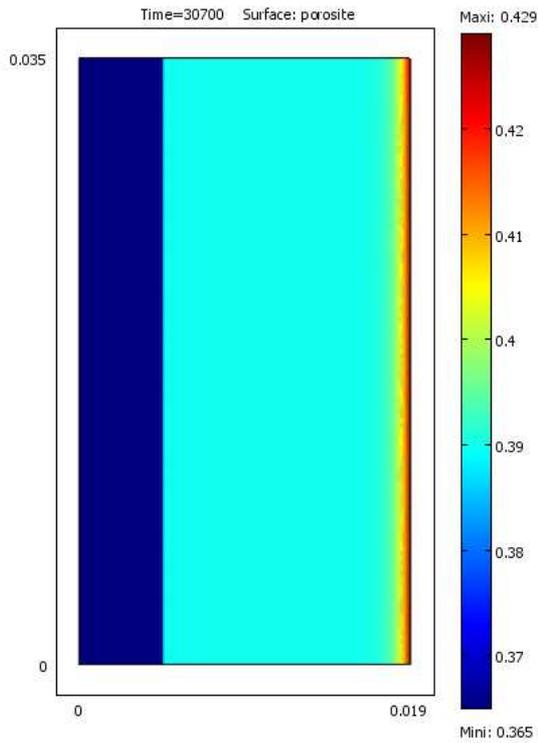
V. Influence de la variation de la porosité près de la paroi :

L'ensemble des simulations que nous venons de présenter ne tient pas compte de la variation de porosité au voisinage de la paroi du cylindre limitant l'échantillon. La figure 16 illustre la distribution de porosité, le champ de saturation, le champ de vitesse interstitielle et enfin le champ de fraction massique obtenue numériquement lorsqu'on tient compte de la variation de porosité à proximité de la paroi selon l'équation (9)

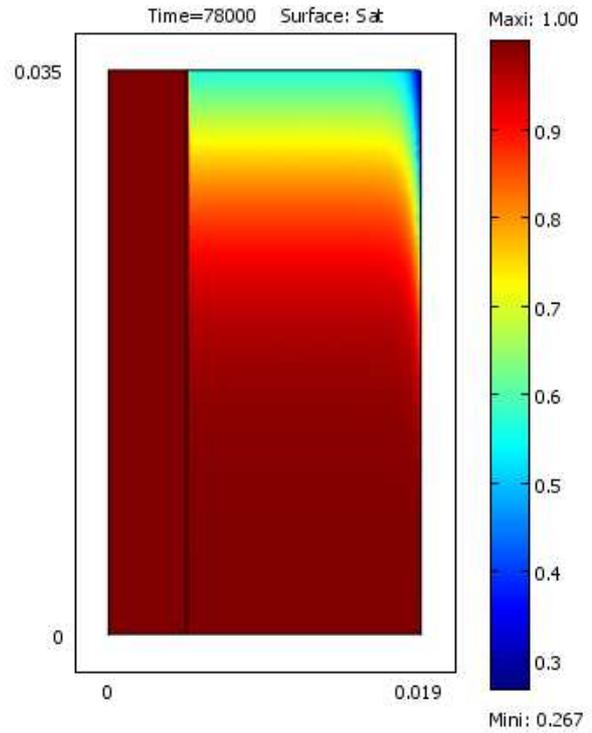
$$\varepsilon(r_c - r) = \varepsilon_0 \left(1 + \alpha e^{\left(\beta \frac{(r_c - r)}{d} \right)} \right) \quad (9)$$

où ε_0 est la porosité de l'empilement ($\varepsilon_0=0.37$), (r_c-r) la distance à la paroi, α et β sont des constantes qui valent respectivement 0.1 et -2 (cf Chapitre précédent).

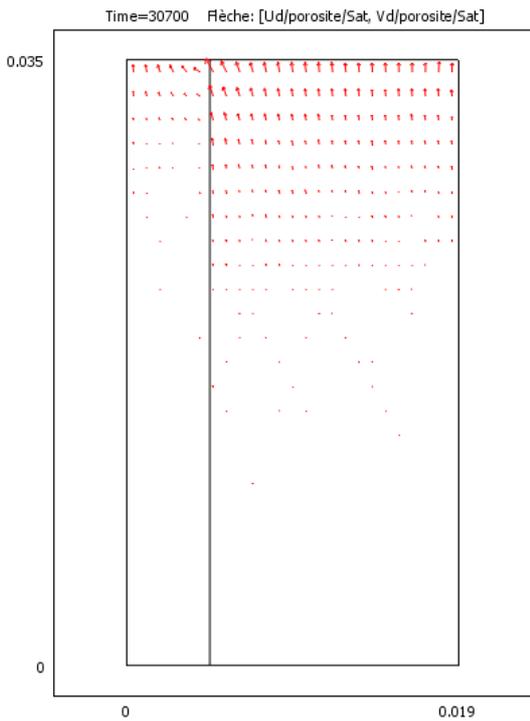
Il est à noter que dans toute cette section la fraction massique initiale est fixée à 15%, sauf mention contraire.



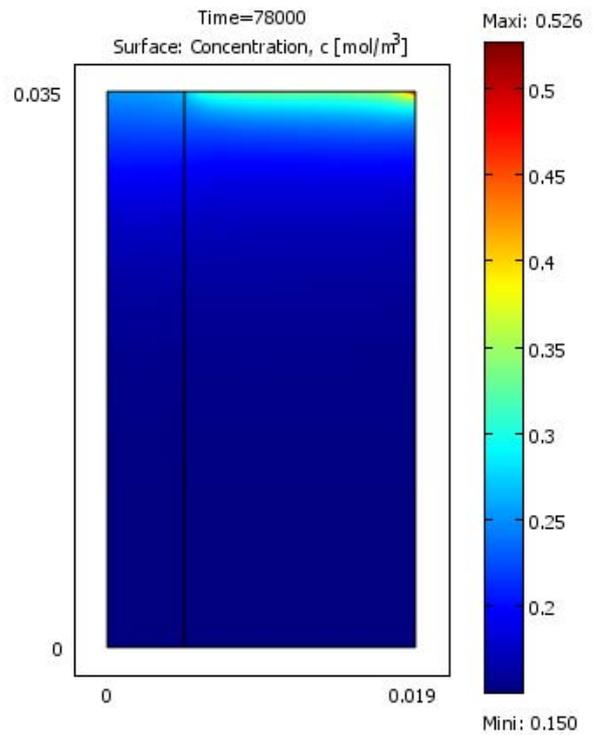
Porosité (a)



Saturation (b)



Vitesse interstitielle (c)



Champ de fraction massique (d)

Figure 16 : champ de porosité (a) champ de saturation (b) vitesse interstitielle (c) et champ de fraction massique lorsque la variation de porosité à proximité de la paroi est prise en compte.

On retrouve l'effet de désaturation qui augmente près de la paroi (cf. Figure.16b) comme discuté dans le chapitre précédent (Chapitre 3).

1. Position du maximum à la surface

Les profils de fraction massique obtenus à la surface de l'échantillon à différents instants sont présentés sur la figure 17. On retrouve le changement de localisation du maximum, sur le milieu fin aux temps courts et sur le milieu grossier aux temps longs avec de plus un effet très marqué de la désaturation privilégiée près de la paroi qui conduit à une augmentation très nette de la fraction massique au voisinage de la paroi. L'explication est identique à celle présentée au chapitre précédent, à savoir une augmentation localisée des effets convectifs liée aux vitesses interstitielles plus grandes dans les zones de plus faibles saturations.

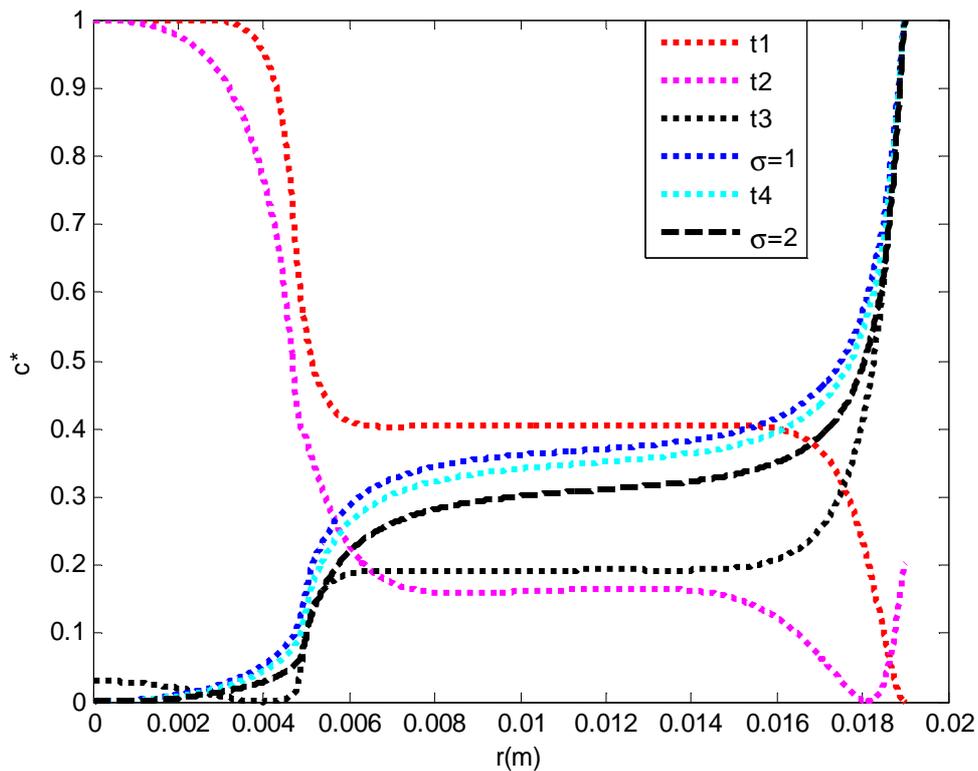


Figure 17. Profils de fraction massique à la surface du milieu poreux à différents instants pour $C_0=15\%$ lorsque la variation de porosité à proximité de la paroi dans la colonne 2 est prise en compte.

Tableau 7 Valeurs des fractions massiques maximales et minimales pour les différents temps correspondants aux profils de la figure 17.

t(s)	t1=600	t2=3000	t3=10000	t($\sigma=1$)=45300	t4=60000	t($\sigma=2$)=86400
cmax	0,1558	0,1633	0,1781	0,2644	0,3283	0,5280
cmin	0,1551	0,1625	0,1753	0,2122	0,2263	0,2524
cmax/cmin	1,0044	1,0047	1,0161	1,2464	1,4509	2,0922

La figure 18 compare les profils obtenus pour les deux niveaux de sursaturation considérés quand l'effet de la paroi sur la porosité est pris en compte et quand il est négligé. Comme on peut le voir, la prise en compte de l'effet de paroi sur la porosité ne change pas la conclusion quand à la position du maximum entre le milieu fin et le milieu grossier au moment de la cristallisation. C'est sur le milieu grossier que ce maximum est atteint et ceci quel que soit le niveau de sursaturation. Cependant, l'effet de paroi sur la porosité a une influence marquée sur la position du maximum à la surface du milieu grossier. La position du maximum est beaucoup plus localisée (pas de plateau comme dans le cas où on néglige la variation de la porosité près de la paroi) et se situe au contact de la paroi en accord avec l'expérience (cf Figure 5).

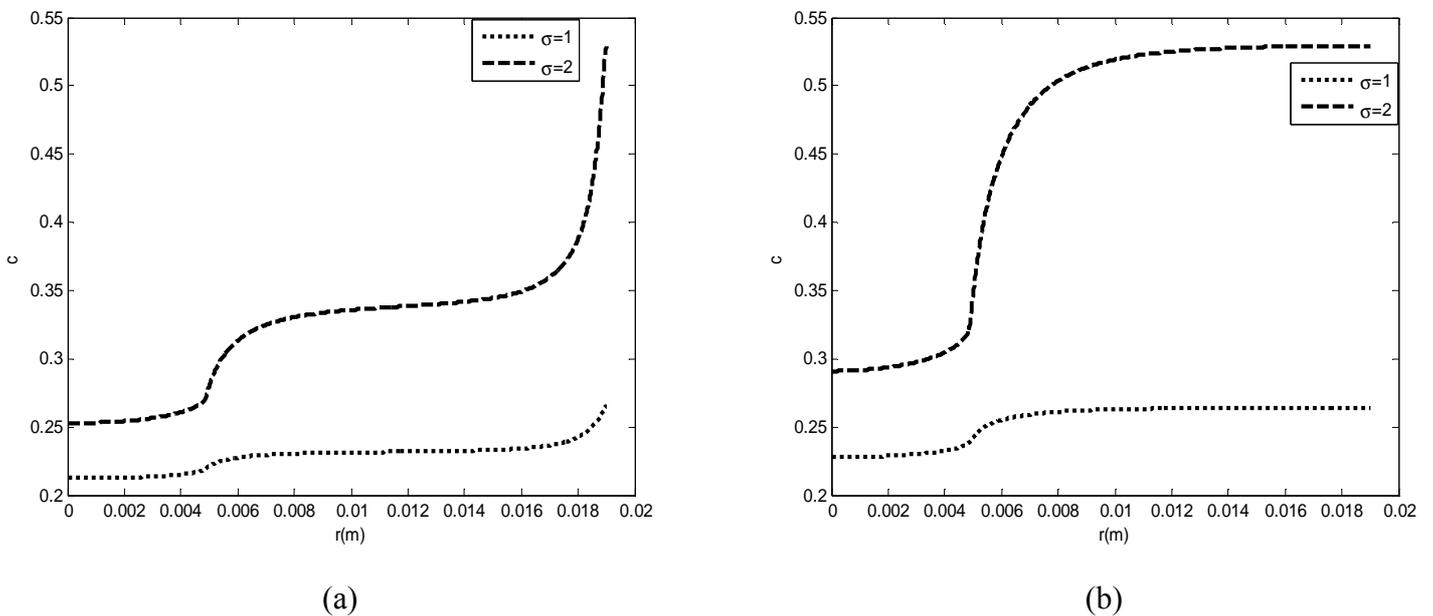


Figure 18 : Comparaison des profils de fraction massiques à la surface du milieu poreux pour les deux niveaux de sursaturation $\sigma=1$ ($C_{cris}=0.264$) et $\sigma=2$ ($C_{cris}=0.53$) lorsque la variation de la porosité près de la paroi est pris en compte (a) et lorsque cet effet est négligé (b).

2. Amplitude de la variation de la fraction massique en sel à la paroi

Tableau 8 Valeurs des fractions massiques maximales et minimales pour les deux niveaux de sursaturation testés lorsque la variation de la porosité près de la paroi est pris en compte et lorsque cet effet est négligé.

		Sans l'effet de paroi	Avec l'effet de paroi
$C_{\text{cris}}=0,264$	C_{max}	0,2641	0,2644
	C_{min}	0,2279	0,2122
	$C_{\text{max}}/C_{\text{min}}$	1,1589	1,2464
$C_{\text{cris}}=0,53$	C_{max}	0,5293	0,5280
	C_{min}	0,2910	0,2524
	$C_{\text{max}}/C_{\text{min}}$	1,8186	2,0922

Comme le montre le tableau 8 l'amplitude de la variation de la fraction massique en sel à la surface au moment de la cristallisation augmente quand l'effet de paroi sur la porosité est pris en compte.

3. Temps de première cristallisation

Le tableau 9 présente une comparaison entre les temps de première cristallisation calculés pour les deux niveaux de sursaturation et les temps expérimentaux. On peut constater tout d'abord que la prise ne compte de l'effet de paroi sur la porosité a peu d'influence sur le temps de première cristallisation calculé. C'est surprenant au regard des résultats du chapitre précédant qui montraient que des temps de cristallisation plus courts sont obtenus lorsque l'effet de paroi sur la porosité est pris en compte. Il faut cependant se rappeler qu'ici le flux d'évaporation est uniforme à la surface et non nettement plus élevé en périphérie comme dans la situation considérée au chapitre précédant (chapitre 3). Ceci explique sans doute l'effet moindre observé ici de la variation de porosité près de la paroi.

Dans le cas homogène, on retrouve comme au chapitre précédent qu'une sursaturation de 2 conduit à un bien meilleur accord avec l'expérience.

Dans le cas hétérogène, le temps de première cristallisation est sous estimé par le modèle. La simulation avec la sursaturation de 2 est donc la plus proche de l'expérience. On peut noter que dans l'expérience le temps de première cristallisation est plus court avec le milieu homogène qu'avec le milieu hétérogène. Cette tendance n'est pas retrouvée par la simulation et reste à expliquer

Tableau 9 Temps de première cristallisation. Comparaison entre les résultats expérimentaux et les évaluations déduites des calculs numériques, $C_0 = 15\%$.

C_{cris}	Homogène Flux d'évaporation ($1.895 \cdot 10^{-8}$ kg/s))	Hétérogène Flux d'évaporation ($1.87 \cdot 10^{-8}$ kg/s))
Expérience	1j 11h	2j 1h
0.264 (avec l'effet de paroi)	12h21	12h35
0.264 (sans l'effet de paroi)	15h35	16h2min30s
0.54 (avec l'effet de paroi)	23h33min	24h1min
0.54 (sans l'effet de paroi)	1j7h53min	1j8h13min

Le tableau 10 présente une comparaison similaire pour la fraction massique initiale de 25%. On retrouve les tendances précédentes. Un impact relativement faible de l'effet de paroi sur la porosité, dont la prise en compte conduit à un temps de première cristallisation plus court et un effet marqué de sursaturation.

Tableau 10 Temps de première cristallisation. Comparaison entre les résultats expérimentaux et les évaluations déduites des calculs numériques pour $C_0 = 25\%$ dans le cas du milieu hétérogène.

C_{cris}	Homogène Flux d'évaporation ($1.56 \cdot 10^{-8}$ kg/s))	Homogène Flux d'évaporation ($1.895 \cdot 10^{-8}$ kg/s))	Hétérogène Flux d'évaporation ($1.87 \cdot 10^{-8}$ kg/s))
Expérience	10h20min	Non disponible	6h40min
0.264 (avec l'effet de paroi)	36min40s	25min	23min
0.264 (sans l'effet de paroi)	36min40s	25min	21min40s
0.54 (avec l'effet de paroi)	1j 6min20s	17h51	17h35min
0.54 (sans l'effet de paroi)	1j8h21min	23h33	23h

VI. Etude de sensibilité

Dans cette section, nous présentons les profils de fraction massique en sel à la surface du milieu poreux pour les différents cas présentés dans le tableau 11. Pour toutes les simulations de cette section, la fraction massique initiale est de 15% et la variation de la porosité près de la paroi est ignoré (la porosité est uniforme dans le milieu externe).

Tableau 11 Les différents cas étudiés

	d_2 (μm)	$d1$ (μm)	$k1$ (m^2)	$k2$ (m^2)	k_2/k_1	ε_1	ε_2	$\varepsilon_2/\varepsilon_1$	P_{cref2}/P_{cref1}
Cas 1 : (k var, porosité constante)	327	1000	$9.95 \cdot 10^{-10}$	$9.47 \cdot 10^{-11}$	0.097	0.39	0.39	1	3,24
Cas 2 :(poro. var. k constante)	-	-	$9.95 \cdot 10^{-10}$	$9.95 \cdot 10^{-10}$	0.097	0.39	0.365	0.94	3,61
Cas 3 :(po ro.inversée k constante)	327	1000	$7.52 \cdot 10^{-10}$	$9.47 \cdot 10^{-11}$	0.072	0.365	0.39	1.07	3,61
Manip	327	1000	$9.95 \cdot 10^{-10}$	$7.16 \cdot 10^{-11}$	0.072	0.39	0.365	0.94	2,91

Il est à noter cependant que la taille moyenne des billes dans chaque région n'est pas modifiée (cf Tableau 2). Ceci est acceptable lorsque on ne fait varier que la porosité mais nettement plus questionnable lorsqu'on suppose par exemple une même perméabilité dans les deux milieux.

Comme on peut le voir sur la Figure 19, les différents cas testés conduisent tous à la même distribution de la fraction massique à la surface du milieu poreux. Comme le montre le tableau 12, l'amplitude de la variation de la fraction massique en sel à la surface au moment de la cristallisation est comparable pour les différents cas simulés. Le résultat est donc différent du cas de la situation de mèche (Veran-Tissoires et al. 2012b) qui montraient une sensibilité des résultats à la valeur notamment du contraste de porosité. Ceci s'explique par le fait qu'ici, le séchage est caractérisé pour tous les cas étudiés par la désaturation préférentielle du milieu externe. Cet effet de désaturation est dominant et masque les variations dues aux changements dans le contraste de porosité ou de perméabilité.

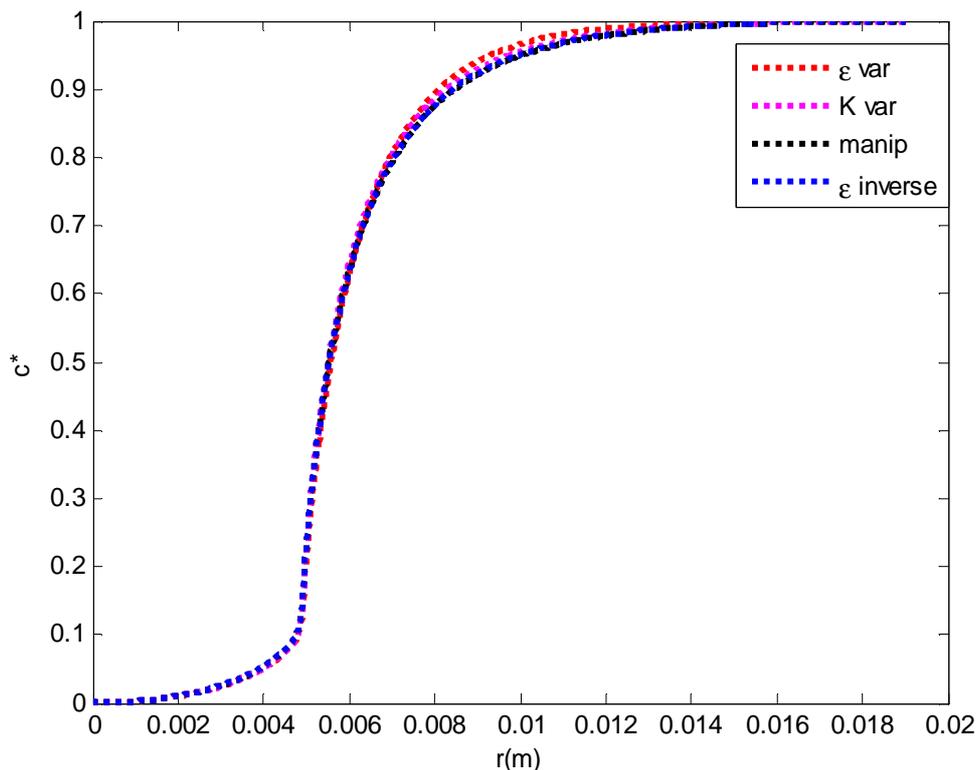


Figure 19 Profils de la fraction massique réduite à la surface du milieu poreux pour les différents cas lorsque la fraction massique de cristallisation est atteinte dans le cas $\sigma = 2$ ($C_{cris} = 0.53$).

Tableau 12 Valeurs des fractions massiques maximales et minimales pour les différents temps correspondants aux profils de la figure 19

	p var	k var	m	poro inverse
cmax	0,5277	0,5292	0,5314	0,5302
cmin	0,2759	0,2797	0,2803	0,2792
cmax/cmin	1,9126	1,8916	1,8954	1,899

Cependant, comme le montre la figure 20, le système devient sensible aux différents cas si le séchage s'effectue sur une durée suffisante pour obtenir une forte désaturation avant l'apparition des premiers cristaux (cas d'une fraction massique initiale en sel suffisamment faible).

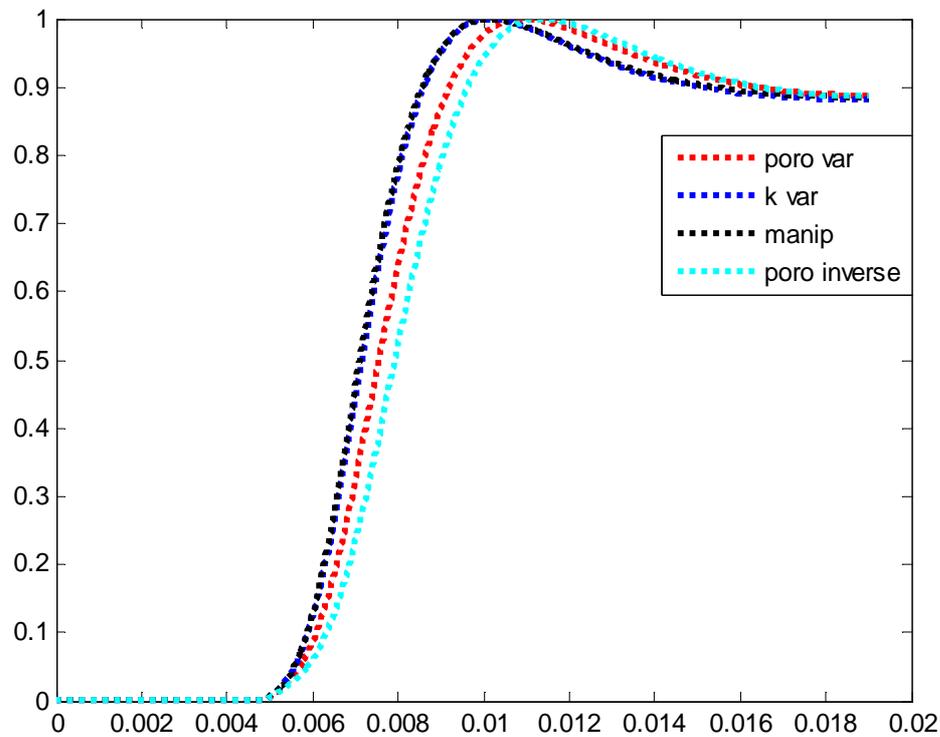


Figure 20 Profils de la fraction massique en sel réduite à la surface du milieu poreux pour les différents cas lorsque le séchage est simulé jusqu'à atteindre quelque part dans le milieu poreux la saturation en liquide de 0.2.

Tableau 13 Valeurs des fractions massiques maximales et minimales pour les différents temps correspondants aux profils de la figure 20

	p var	k var	m	poro inverse
cmax	47,5551	47,2445	45,3772	61,4477
cmin	0,2970	0,3160	0,3247	0,2906
cmax/cmin	160,0746	149,4658	139,7429	211,3999

Comme on pouvait s'y attendre à partir des résultats de la figure 20, le temps de première cristallisation diffère peu entre les différents cas (Tableau 14).

Ceci indique donc que le paramètre dominant est ici bien davantage le contraste dans la taille des billes entre les deux milieux (du fait de son influence directe sur la pression capillaire d'entrée, cf chapitre précédent, qui conditionne l'équilibre capillaire entre les deux milieux).

Tableau 14 Temps de première cristallisation pour les différents cas

C_{cris}	Hétérogène Flux d'évaporation ($1.87 \cdot 10^{-8}$ kg/s))
0.264 Cas 1 (poro.const, k=var)	16h6min
0.264 Cas 2 (poro.var, k cste)	15h50min
0.264 Cas 3 (poro.inversé , k =cste)	14h43min
0.264 Cas « manip »	15h58min
0.53 Cas1 (poro.const, k=var)	1j8h55min
0.53 Cas 2 (poro.var, k const)	1j8h5min
0.53 Cas 3 (poro.inversé , k =cste)	1j6h58min
0.53 Cas « manip »	1j8h21min

VII. Conclusion :

Ce chapitre qui combine expériences de séchage sur colonnes hétérogènes et simulations numériques nous a permis d'obtenir des premiers résultats quant à l'effet d'hétérogénéités macroscopiques sur la distribution des ions et à la distribution des efflorescences à la surface du milieu poreux au cours du séchage. Les points les plus notables peuvent être listés comme suit en rappelant qu'ici nous avons travaillé avec un flux d'évaporation quasi-uniforme à la surface :

- 1) sauf pour des fractions massiques en sel initiales très élevées, les efflorescences se forment de façon privilégiée à la surface du milieu le plus grossier. Ceci est dû à la désaturation préférentielle de ce milieu qui voit sa saturation baisser rapidement tandis que le milieu fin reste saturé. La vitesse interstitielle étant inversement proportionnelle à la saturation, celle-ci devient rapidement plus élevée à la surface du milieu grossier entraînant un transport convectif des ions plus marqué vers la surface du milieu grossier. Il est intéressant de noter que c'est exactement le phénomène inverse de la situation de mèche (cf Chapitre 1), qui conduit à la formation des efflorescences non pas à la surface du milieu grossier mais au contraire à celle du milieu le plus fin.
- 2) la comparaison entre les simulations et les expériences confirment l'existence d'une sursaturation notable au moment de la cristallisation.
- 3) Contrairement à la situation de séchage étudiée dans le chapitre précédent (milieu homogène, flux d'évaporation nettement plus fort en périphérie), les simulations effectuées indiquent une faible influence des variations de porosité près de la paroi latérale limitant le milieu poreux sur le temps de première cristallisation. L'influence sur la distribution des ions à la surface du milieu poreux est toutefois marquée avec un pic de concentration en ions au contact de la paroi.
- 4) L'expérience indique, pour un même flux d'évaporation, un temps de première cristallisation plus court lorsque le milieu est hétérogène que lorsqu'il est homogène. Ce résultat n'est pas retrouvé dans les simulations et reste donc à expliquer.
- 5) L'effet de l'hétérogénéité reste tout à fait notable dans la phase de développement des efflorescences, du moins lorsque la concentration initiale en sel n'est pas proche de la solubilité. Un effet d'exclusion du milieu fin est observé. L'efflorescence se développe de façon massive uniquement à la surface du milieu grossier.

Dans le chapitre qui suit l'influence des hétérogénéités de porosité ou de perméabilités sur la distribution des ions à la surface au cours du séchage est étudiée plus en détail en considérant différents cas de distributions aléatoires de ces propriétés.

EVAPORATION FROM A POROUS MEDIUM CONTAINING A DISSOLVED SALT. INFLUENCE OF HETEROGENEITIES AT DARCY' SCALE ON THE DISTRIBUTION OF IONS AT THE EVAPORATIVE SURFACE AT DRYING SITUATION.

F.Hidri^{1,2}, M. Prat¹, R.Bouhlila²

¹INPT, UPS, IMFT (Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse), Université de Toulouse, Allée Camille Soula, F-31400 Toulouse, France and CNRS, IMFT, F-31400 Toulouse, France

²LMHE- Laboratoire de Modélisation en Hydraulique et Environnement
ENIT - Ecole Nationale d'Ingénieurs de Tunis
BP 37, 1002 Tunis Le Belvédère, Tunisie

Chapter 5:

Evaporation from a porous medium containing a dissolved salt. Influence of heterogeneities at Darcy scale on the distribution of ions at the evaporative surface at drying situation.

I. Introduction

Au chapitre 2, nous avons étudié la localisation des premiers cristaux à la surface d'un milieu poreux hétérogène de désordre aléatoire dans la situation de mèche, cette dernière étant entièrement saturée en solution saline. Deux principaux types de désordre ont été discutés : le désordre en bandes verticales et le désordre isotrope. Dans le cas de la situation de mèche nous avons notamment vu que la distribution des maxima de fraction massique en sel à la surface d'évaporation en régime stationnaire est anticorrélée à la porosité et à la perméabilité. Dans la dernière partie de ce travail nous étudions la situation de séchage dans le même esprit que ce qui a été fait au chapitre 2 pour la situation de mèche. Compte tenu des résultats du chapitre qui précède, il s'agit notamment d'examiner si l'effet du même désordre de perméabilité ou de porosité que celui considéré dans le chapitre 2 va être inversé en situation de séchage comme c'est le

cas pour l'échantillon formé par une colonne centrale en matériau plus fin que le milieu l'entourant (cf Chapitre 1 et 4). En d'autres termes, les premiers cristaux ont-ils, hormis au temps très courts, la probabilité la plus grande de se former non pas au lieu du minimum de porosité ou de perméabilité mais au contraire au lieu du maximum de porosité ou de perméabilité à la surface. Dans ce but, nous étudions numériquement dans le présent chapitre l'influence des hétérogénéités aléatoires de porosité ou de perméabilité sur la distribution des ions à la surface lors du séchage. Comme pour le chapitre équivalent concernant la situation de mèche (Chapitre 2) la densité de flux d'évaporation est supposée uniforme à la surface du milieu poreux.

II. The two reference evaporation situations

As mentioned before and sketched in Figure 1, two main evaporation situations are considered: evaporation / wicking and drying.

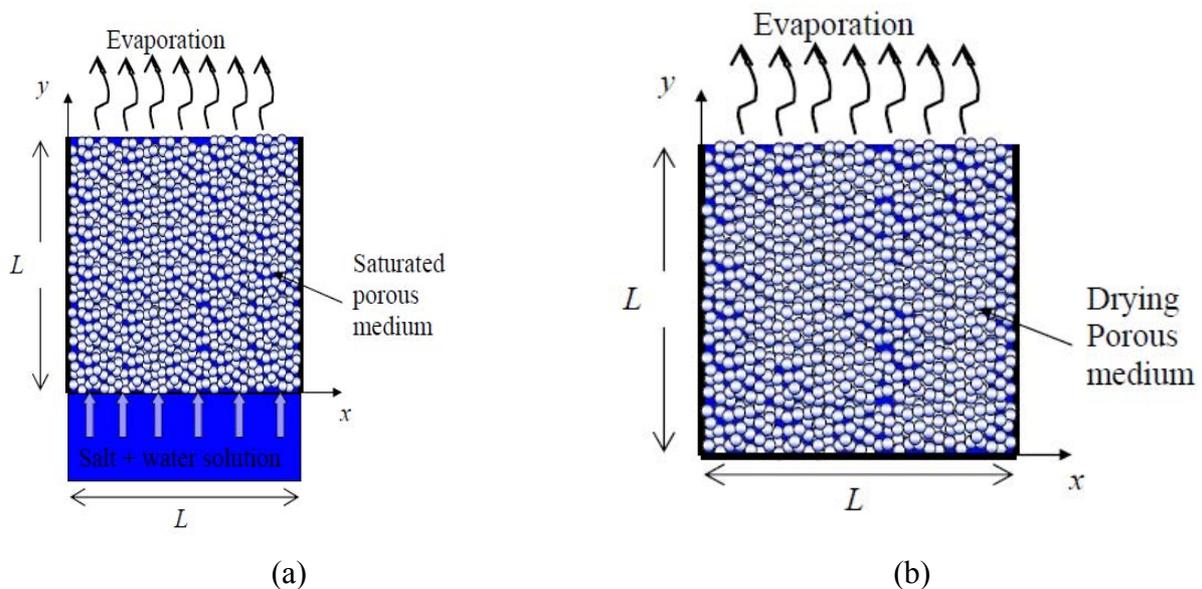


Figure 1: Schematic of two basic evaporation situations: (a) evaporation / wicking (considered in companion paper (Hidri et al. 2013)), (b) drying (considered in the present study)

The evaporation-wicking situation is addressed in the companion paper (Hidri et al. 2013). Here we concentrate on the drying situation. In drying, e.g. (Huinink et al. 2002), (Guglielmini et al. 2008), (Sghaier et al. 2007), (Nachshon et al. 2011a), (Eloukabi et al., 2013), the limiting surfaces of the porous sample are in contact with impervious walls or exposed to evaporation. Since there is no supply of liquid to compensate the

evaporation in this case, the overall liquid saturation decreases during the drying process.

As discussed in many previous works, e.g. (Van Brakel 1980), (Coussot 2000), (Lehman et al. 2008), (Prat 2011) and references therein, the slow drying of a capillary medium is characterized by several drying periods: the constant rate period (CRP), the falling rate period (FRP) and the receding front period (RFP), which are classically described as follows (Van Brakel 1980). During the CRP the evaporation rate is essentially constant and controlled by the external demand (velocity and relative humidity in surrounding air). The liquid is brought to the porous surface thanks to the capillary forces so as to balance the external evaporative demand. The liquid is still transported up to the surface by capillarity during the FRP but not anymore at a sufficient rate to compensate the external demand. The last period, i.e. the RFP, is characterized by an internal evaporation front receding into the porous medium. In the present work, we concentrate on the CRP, thus on the range of liquid saturations above the saturation marking the transition toward the FRP.

As a result, we will assume in both cases, evaporation / wicking and drying, a constant and uniform evaporation flux. This assumption can be questioned since the water activity $a_w = P_{ve}(C) / P_{ve}(0)$, which is the ratio of equilibrium vapor pressure at the surface of an aqueous solution to the equilibrium vapor pressure at the surface of pure liquid water, decreases with the salt mass fraction C . As we will see, the evaporation situations depicted in Figure 1 leads to the increase of the salt mass fraction at the evaporative surface of the porous medium. This can induce in turn a decrease in the evaporation rate, which is proportional to $(P_{ve}(C) - P_{vext})$, where P_{vext} is the vapour pressure in the (external) surrounding air. For instance the activity of a saturated NaCl aqueous solution is 0.75, which is thus 25% lower than for pure water. Actually, the variation of water activity with salt mass fraction prior to crystallization depends on the salt solubility. The sodium chloride solubility is high and is equal to 26.4 % (expressed in term of mass fraction) at ambient temperature whereas the calcium sulphate solubility for example is quite low with 0.208 %. As a result, the salt mass fraction marking the onset of crystallisation is reached without a significant change in $P_{ve}(C)$, and thus a constant evaporation rate, with a salt of low solubility. The assumption of a constant evaporation rate is therefore fully acceptable for low solubility salts such as calcium sulphate. Also, depending on the salt considered, coupling may exist between the flow

problem and the salt mass fraction problem (Sghaier et al. 2007) because the solution density and viscosity also depends on the salt concentration. Again, the coupling is fully negligible for certain salts, such as calcium sulphate for example. Nevertheless, the findings of the study also apply to other salts, at least qualitatively, because the various sources of couplings are second order effects compared to the impact of Darcy' scale heterogeneities as regards the problem of the salt concentration maxima at the surface. Thus for simplicity, the evaporation flux j is assumed to be constant in time and in space and the variations of solution density and viscosity with salt mass fraction are ignored throughout the paper.

As sketched in Figure 1, a two dimensional Cartesian square domain of size $L_x = L_y = L$ is considered for both cases: evaporation / wicking and drying.

As porous materials, we consider more or less explicitly random packings of particles. This means that the parameters involved in the models will be computed using classical relationships developed for packing of particles.

III. Numerical study of drying situation

The size L of the domain (see Figure 1) is 0.1 m for all the simulations presented in this study.

1. Problem formulation

In drying the sample loses water as a result of evaporation and therefore the liquid saturation decreases. A first step is therefore to model the evolution of saturation. Since we neglect in the present effort the variation of water activity, viscosity, surface tension and density with ion mass fraction, the problem governing the saturation field is decoupled from the problem governing the ion mass fraction field. As we shall see the later depends on the saturation and velocity fields within the porous domain. These fields can be obtained from a classical Darcy model describing the flow in the liquid phase. This leads to the following classical governing equations in the unsaturated region of the sample,

$$\frac{\partial \rho_s \varepsilon S}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_s V) = 0 \quad (1)$$

$$V = -\frac{kk_r}{\mu} (\nabla P_\ell - \rho_s \mathbf{g}) \quad (2)$$

where S is the liquid saturation, k is the porous medium permeability, μ the dynamic viscosity of the liquid, V the filtration (Darcy) velocity, k_r is the liquid relative permeability, \mathbf{g} the gravitational acceleration and ρ_s the liquid density. The pressure in the liquid phase, which is denoted by P_ℓ in Eq (2), is related to the capillary pressure P_c , which is a known function of saturation, by

$$P_\ell = P_{atm} - P_c \quad (3)$$

Where P_{atm} is the pressure in the gas phase (= the atmospheric pressure). The gas pressure P_{atm} is assumed uniform and constant and for simplicity will be taken as nil, $P_{atm} = 0$. Combining Eqs (1-3) yields (recalling that density variations are neglected),

$$\varepsilon C_w \frac{\partial P_\ell}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\frac{kk_r}{\mu} (\nabla P_\ell - \rho_s \mathbf{g}) \right) \quad (4)$$

where $C_w = \frac{dS}{dP_\ell} = -\frac{dS}{dP_c}$.

The liquid pressure is preferred to the saturation as primary variable mainly because the spatial variations in porosity are much easier to handle with the pressure as primary variable. This is so because the pressure is continuous between two unsaturated layers of different porosity while the saturation is not (the equality of capillary pressure at the interface between two layers of different pore size distribution implies a jump in the saturation at the interface).

Another reason in favor of the liquid pressure as primary variable lies in fact that the sample is fully saturated at $t = 0$. As a result, a saturated region can coexist with the unsaturated region located in the upper region of sample because of gravity effect during the early stages of the drying process. Assuming that liquid water is slightly compressible, the equation governing the liquid pressure in the saturated region reads,

$$\varepsilon \rho_s \beta \frac{\partial P_\ell}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial \rho_s}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\rho_s \frac{k}{\mu} (\nabla P_\ell - \rho_s \mathbf{g}) \right) \quad (5)$$

Where β is the compressibility coefficient $\beta = \frac{1}{\rho_s} \frac{d\rho_s}{dP_\ell}$. Considering the liquid as slightly compressible is in fact a numerical trick allowing the same form of equation to be used in both the unsaturated region and the saturated region. A classical way, e.g. (Bear and A.Verruijt, 1987), of determining the liquid pressure in both the unsaturated and the saturated regions is then to combine Eq.(4) and (5) to obtain,

$$\varepsilon(C_w + \beta) \frac{\partial P_\ell}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\frac{kk_r}{\mu} (\nabla P_\ell - \rho_s \mathbf{g}_z) \right) \quad (6)$$

With $C_w = 0$, $k_r = 1$, $S = 1$ when $P_\ell > 0$.

At the bottom limiting surface and on the lateral sides, the boundary condition reads

$$\mathbf{U}_D \cdot \mathbf{n} = 0. \text{ Or equivalently } (\nabla P_\ell - \rho_s \mathbf{g}) \mathbf{n} = 0. \quad (7)$$

Where \mathbf{n} is the unit vector normal to the considered surface. At the evaporative surface ($y = L$), the continuity of mass flux at the top evaporative surface is expressed as

$$\rho_s V \cdot \mathbf{n} = -j, \text{ or equivalently } \rho_s \frac{kk_r}{\mu} (\nabla P_\ell - \rho_s \mathbf{g}) \cdot \mathbf{n} = j \quad (8)$$

Where j is the evaporation flux at the surface. In Eq.(8) j is counted positively and \mathbf{n} is the inward normal unit vector.

The initial condition is $S = 1$ everywhere in the porous domain at $t = 0$. that is $P_\ell = 0$. The above problem is finally expressed using as main variable $H = P_\ell - \rho_s g y$ for a better numerical efficiency,

$$\varepsilon(C_w + \beta) \frac{\partial H}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\frac{kk_r}{\mu} \nabla H \right) \quad (9)$$

With $\rho_s \frac{kk_r}{\mu} \nabla H \cdot \mathbf{n} = j$ at the evaporative surface, $\rho_s \frac{kk_r}{\mu} \nabla H \cdot \mathbf{n} = 0$ at the bottom limiting surface and on the lateral sides and $H = -\rho_s g y$ at $t = 0$.

The saturation field S is determined from the field H using the relationship between P_c and S with $P_c = -H - \rho_s g y$. The filtration velocity field is then computed from $\mathbf{v} = -\frac{kk_r}{\mu} \nabla H$

To obtain a solution, the parameters, ε , β , k , k_r , P_c , and fluid or equilibrium properties $\rho_w(c)$, ρ_s and μ should be specified. Considering packing of quasi-spherical particles,

k is estimated using the classical Carman-Kozeny relationship $k = \frac{\varepsilon^3 d^2}{180(1-\varepsilon)^2}$ where d is

the particle diameter. The relative permeability is expressed as $k_r(S) = \frac{(S - S_c)^3}{(1 - S_c)^3}$, e.g.

(Kaviany 1991). The retention curve is obtained by fitting the parameters of the classical relationship proposed by van Genuchten 1980, (van Genuchten, 1980)

$$\frac{S - S_c}{1 - S_c} = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{P_c}{P_{cref}}\right)^n\right]^m} \quad (10)$$

With $m = 1 - \frac{1}{n}$ and $P_{cref} = \frac{6(1 - \varepsilon)\gamma}{\varepsilon d}$, where γ is the surface tension ($\gamma = 72 \cdot 10^{-3}$ N/m for pure water). The parameters n ($n = 10$) and S_c ($S_c = 0.1$) are determined from experimental data for packing of monodisperse spheres, see (Hidri et al. 2013) for more details. The compressibility coefficient β for water is $\beta \approx 4 \cdot 10^{-10}$ Pa⁻¹; $\mu = 10^{-3}$ Pa·s and $\rho_s = 1000$ kg/m³.

The dissolved salt mass transport within the sample is governed by the following equations,

$$\frac{\partial \rho_s \varepsilon S C}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_s \varepsilon \mathbf{U} S C) = \nabla \cdot (\rho_s S \varepsilon D_s^* \nabla C) \quad (11)$$

$$(\rho_s \varepsilon \mathbf{U} S C - \rho_s S \varepsilon D_s^* \nabla C) \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (12)$$

Where \mathbf{U} is the average interstitial velocity of the solution (i.e. the average velocity of the liquid in the pores, $\mathbf{U} = \mathbf{V}/\varepsilon$ where \mathbf{V} is the Darcy's velocity). The effective diffusive coefficient of the ions D_s^* varies as a function of S according to the relationship $D_s^* = \varepsilon^{0.4} \left(\frac{S - S_c}{1 - S_c}\right)^{1.5} D_s$, e.g. (Moldrup et al. 2001), where D_s is the ion diffusion coefficient in free water ($D_s = 1.3 \cdot 10^{-9}$ m²/s). The zero flux boundary condition (12), which applies to each limiting surface of the porous domain, expresses that the dissolved salt cannot leave the porous medium. The initial ion concentration is denoted by C_i and is spatially uniform.

Contrary to the evaporation–wicking situation, no steady-state is possible in drying with our assumptions. Since we only focus on the first drying period, where the surface is well hydraulically connected to the liquid present within the porous sample, we have adopted as a final time for the simulations the time when the mean saturation is equal to 0.2.

When all the parameters have been specified, the system formed by Eqs. (9) and (11) and associated boundary conditions and initial conditions is solved numerically using the commercial simulation software COMSOL Multiphysics. The two-dimensional simulations are run in two-dimensions using Cartesian coordinates. We first classically

ran the simulations for different meshes, using a much finer mesh along the evaporative surface. It was found that using elements of size of about 1 μm in the corner region, elements of size 10 μm elsewhere along the wall and the evaporative surface (the size of the elements then increases inside the computational domain away from these two surfaces) led to results independent of mesh.

As for the evaporation / wicking problem, the drying problem is characterized by the development of a ion mass fraction gradient zone of size $\zeta(t)$ adjacent to the evaporative surface when the Peclet number $Pe = \frac{jL}{\epsilon\rho_s D_s^*}$ is not too small, e.g. (Huinink et al. 2002)

(Guglielmini et al. 2008). Below this zone, the ion mass fraction is uniform. Since, as for the wicking / evaporation situation, the ion mass fraction distribution can be expected to be highly dependent on the characteristic length $\zeta(t)$ (via the ratio $\zeta(t) / \ell$), it is interesting to be in a position to estimate $\zeta(t)$. A simple estimate is given by (Guglielmini et al. 2008),

$$\frac{\zeta(t)}{L} = \frac{1 - Pe \tau}{Pe} \quad (13)$$

Whereas the ion mass fraction at the surface can be estimated as

$$\frac{C}{C_i} = \left[1 + \frac{Pe^2 \tau}{(1 - Pe \tau)^2} \right] \quad (14)$$

Where τ is as before given by $\tau = \frac{tD_s^*}{L^2}$. These expressions are valid for sufficiently high Peclet (≥ 4 according to (Guglielmini et al. 2008)) and a homogenous medium. It should be also noted that the variation of D_s^* with the saturation has been neglected to obtain Eqs. (13) and (14). The Peclet number is defined at the beginning of drying, that is when $S = 1$. $Pe = \frac{jL}{\epsilon\rho_s D_s^*}$. An interesting feature indicated by Eq (13) is that the size of

the gradient region decreases with the time. The numerical results reported in (Guglielmini et al. 2008) actually indicate that the size $\zeta(t)$ first increases and then decreases. This is illustrated in Figure 2. This is in contrast with the evaporation / wicking situation where the width $\zeta(t)$ is an increasing function of time.

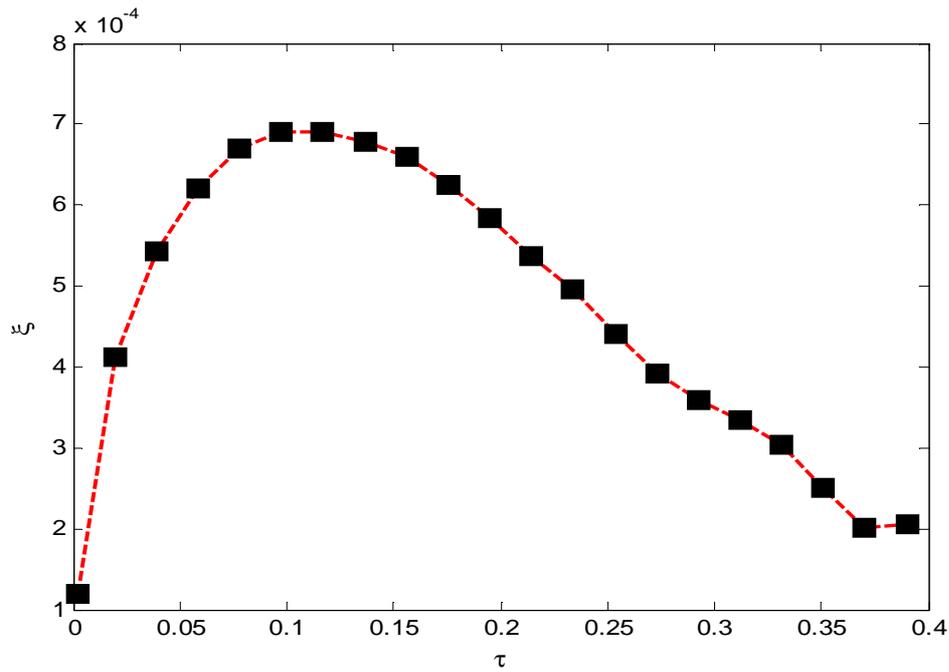


Figure 2: Example of variation of $\zeta(t)$ as a function of time. (homogeneous medium) for $Pe = 30$.

The non-monotonous variation of $\zeta(t)$ can be understood from the consideration of the instantaneous Peclet number $Pe_t = \frac{jL}{\varepsilon \rho_s D_s^*}$, where D_s^* is decreasing function of S . It is therefore clear that the instantaneous Peclet number increases significantly with time since both the saturation S and D_s^* decrease with time, e.g. (Sghaier et al. 2007). Since the greater the Peclet number, the smaller the width of the gradient region the net result is eventually a decrease in the width of the gradient region when drying occurs over a sufficient long period.

IV. Evolution of saturation during drying

To understand the ion transport during drying, it is important to first understand the impact of porosity or permeability heterogeneities on saturation distribution during drying. As discussed in several works, e.g. (Prat, 2002), (Yiotis et al., 2004), (Lehman et al; 2008), the evolution of phase distribution depends on the competition between capillary effects, viscous effects and gravity effects. In the present effort, we only consider relatively coarse porous media and relatively slow evaporation rates. As a result, viscous effects can be discarded as regards their impact on the saturation

distribution in the medium during the drying process. The distribution is dominated by capillary effects with some influence of gravity effects, see (Hidri et al. 2013) for more details. Under these circumstances, the phase distribution corresponds to a succession of hydrostatic distribution, whose structure can therefore be readily infer from the hydrostatic equation,

$$\frac{dP_\ell}{dz} = \rho_s g \quad (15)$$

which gives,

$$P_\ell = P_\ell(0) + \rho_s g z \quad (17)$$

which is combined with the retention curve Eq (10) and Eq.(17) to give,

$$\frac{S - S_c}{1 - S_c} = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{-P_\ell(0) - \rho_s g z}{P_{cref}} \right)^n \right]^m} \quad \text{if } P_\ell(0) + \rho_s g z \leq 0 \quad \text{and } S = 1 \quad \text{if } P_\ell(0) + \rho_s g z > 0 \quad (18)$$

Notice that Eq.(18) can readily be used in the presence of spatial variation in porosity (permeability respectively) through the dependence of P_{cref} with porosity (mean grain size respectively). The net result is that the saturation decreases preferentially in the region of higher porosity (higher permeability respectively). It can be readily infer from Eq.(18) that the saturation distribution is directly correlated to the porosity distribution (the permeability distribution respectively since $k \propto d$, where d is the grain size) since substituting the expression of P_{cref} ($P_{cref} = \frac{6(1-\epsilon)\gamma}{\epsilon d}$) into Eq.(18) yields;

$$\frac{S - S_c}{1 - S_c} = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{(-P_\ell(0) - \rho_s g z)\epsilon d}{6(1-\epsilon)\gamma} \right)^n \right]^m} \quad (19)$$

Where the r.h.s for a given z is a decreasing function of porosity (grain size respectively).

Since the interstitial velocity is given by $\mathbf{U} = \mathbf{V}/\epsilon /S$, the zones of lower saturations correspond to zones of greater interstitial velocities. Owing to the importance of advection of ion transport, the impact of saturation variations on ion distribution can be expected to be quite important.

V. Random vertical layering

1. Variable porosity and constant permeability

We consider the same porosity disorder as in chapter 2 with again $\epsilon_c / L = 0.0833$. From the discussion in section 4, the saturation is expected to decrease preferentially in the region of larger porosity. This is illustrated in Figure 3, which shows the saturation distribution when the simulation is stopped together with the porosity distribution. This is further illustrated in Figure 4 (a), which shows that the saturation profile at t_f (where t_f denotes the time at which the drying simulation is stopped) in the x direction at the surface and the porosity distribution are perfectly anticorrelated.

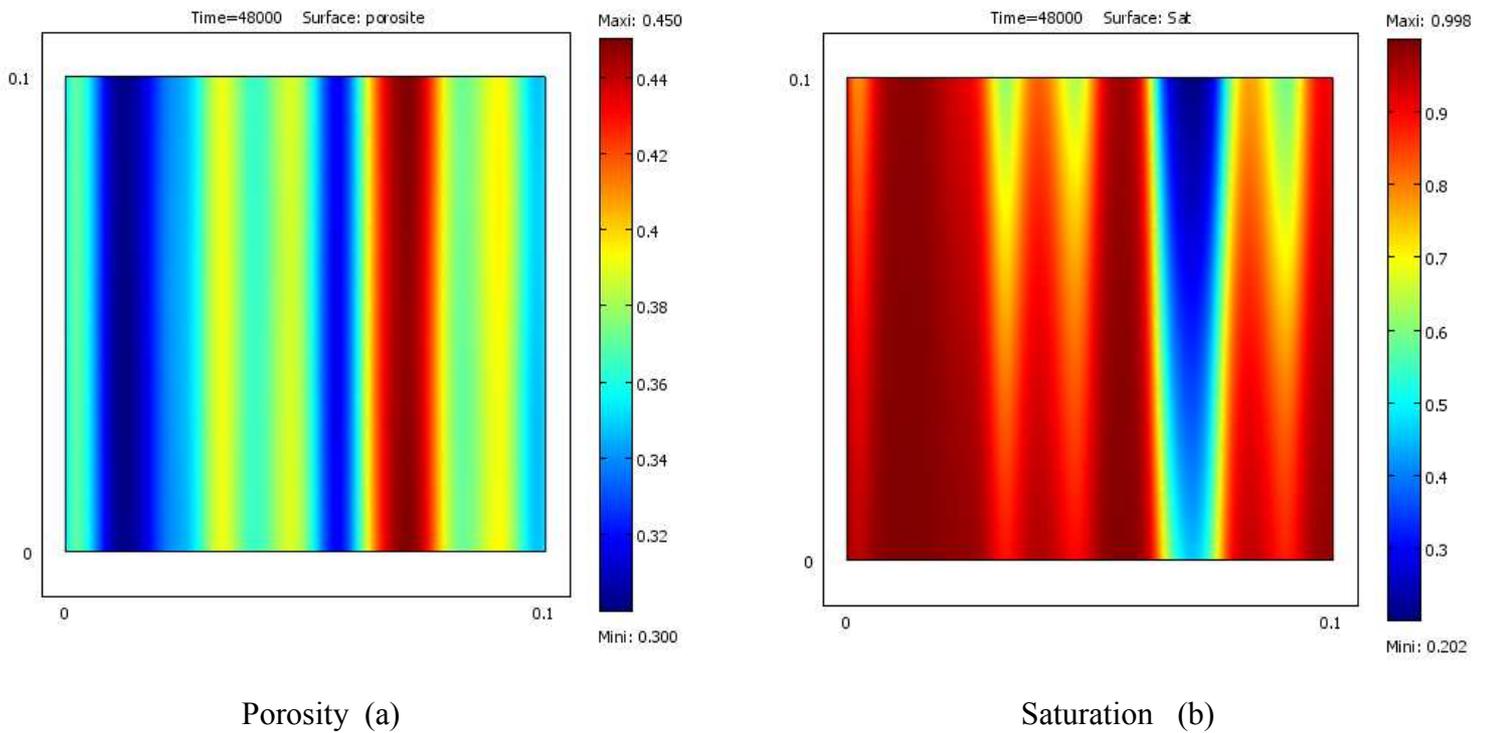
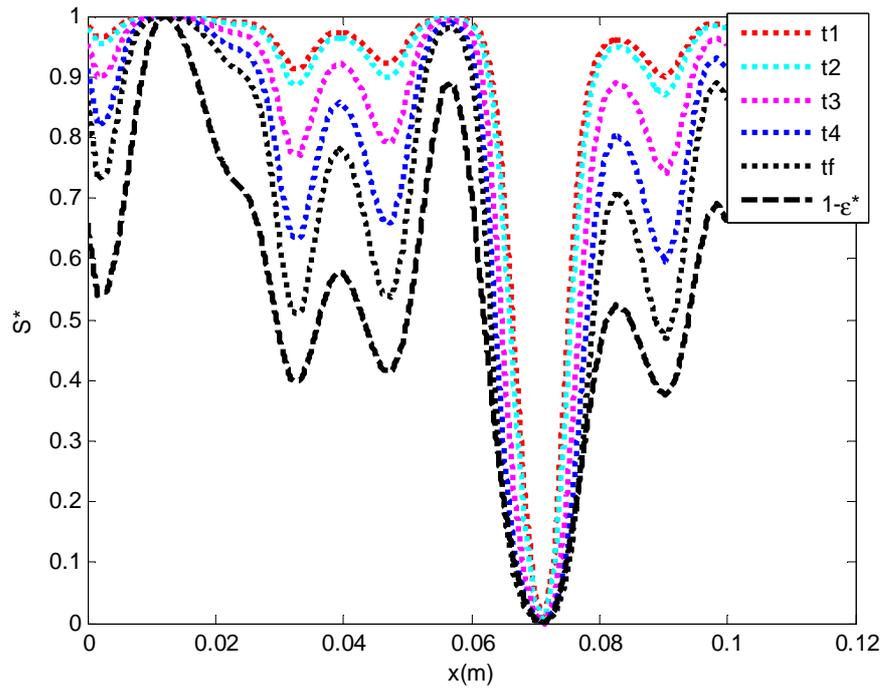


Figure 3: Vertical layering with porosity disorder. Porosity distribution a) Distribution of saturation at the end of simulation. Note that the saturation is still close to 1 in the region of lowest porosity when the saturation 0.2 is reached in the region of greatest porosity.

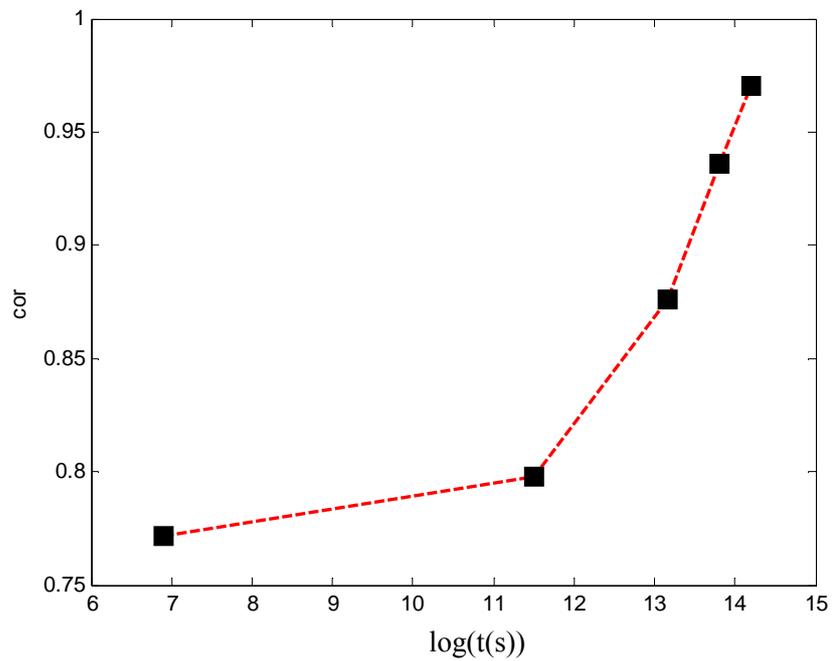
This is quantified through the computation of the correlation coefficient

$$\chi_{s\epsilon}(t) = \frac{\int_0^L (S - \bar{S})(\epsilon_s - \bar{\epsilon}_s) dx}{\sqrt{\int_0^L (S - \bar{S})^2 dx} \sqrt{\int_0^L (\epsilon_s - \bar{\epsilon}_s)^2 dx}}, \text{ whose variation with time is shown in figure 4(b).}$$

As can be seen from Figure 3, there is a slight gravity effect impacting the saturation distribution (the saturation increases with the distance from the surface along the y direction).



(a)



(b)

Figure 4: Variations of liquid saturation at the surface at $t = t_f$ (and intermediate times) and porosity (a) and (b) shows the variation of correlation coefficient between the solid fraction distribution ($\varepsilon_s = 1 - \varepsilon$) and liquid saturation distribution as saturation a function of time

Again the ion mass fraction distribution at the surface is highly dependent on the transport by advection. From the consideration of the instantaneous Peclet number $Pe_t = \frac{jL}{\varepsilon \rho_s SD_s^*}$, it can thus be inferred that the ion mass fraction maxima at the surface should correspond to the saturation minima at the surface (which corresponds to higher instantaneous Peclet number), at least when the saturation has sufficiently decreased for the variation of the product $\varepsilon(x) S(x)$ is dominated by the variation in saturation. Since the saturation is in turn anticorrelated with the porosity, we conclude that the ion mass fraction maxima at the surface must be positively correlated to the porosity maxima. Interestingly, this is exactly the reverse of the situation for the wicking / evaporation problem where the most likely place for crystallisation was found to be the place of lowest porosity at the surface.

As illustrated in Figure 5 for the case $Pe = 1.3$, the situation is however subtler. At sufficiently short times, there is a strong positive correlation between the solid volume fraction and the reduced ion mass fraction. The ion mass fraction peak at the surface then corresponds to the point of lowest porosity at the surface (which is the point of highest interstitial velocity as long as the saturation has not changed very much at the surface).

However, as the time goes, the ion mass fraction distribution is essentially characterized by the formation of a single peak corresponding to the minimum saturation, thus the point of greatest porosity. In fact here, the spatial variations in saturation impart spatial variations in the effective permeability $k_{eff} = k k_r(S)$. Contrary to the wicking case, the Darcy velocity is therefore not uniform owing to the spatial variation in saturation. This is illustrated in Figure 6.

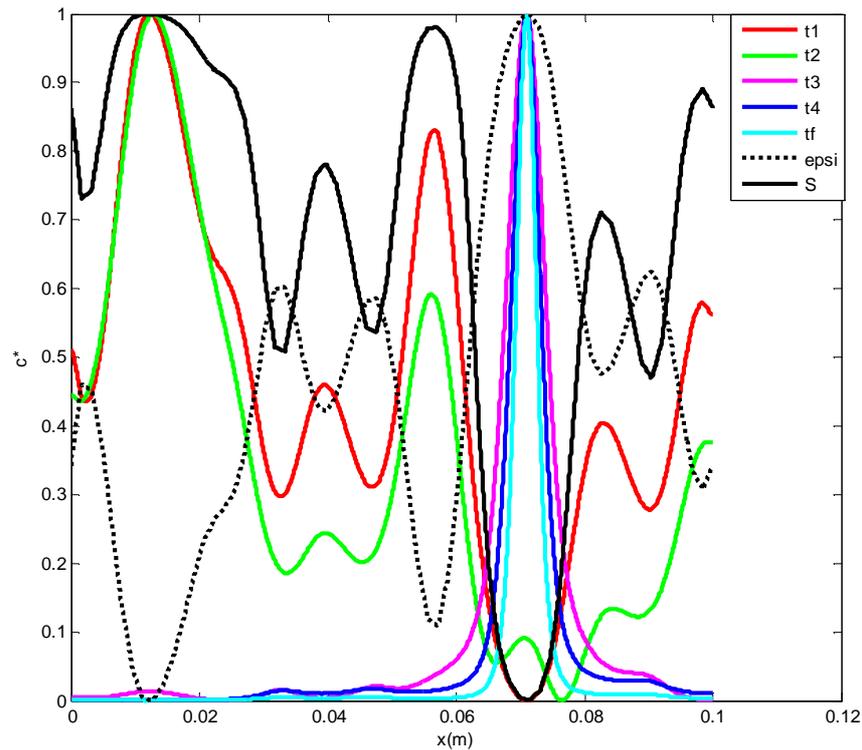


Figure 5: Vertical layering with porosity disorder. Reduced ion mass fraction distribution at the surface at various times for $Pe = 1.3$. Note that the ratio C_{max}/C_{min} at the interface increases with time. This ratio is equal to 1.008, 1.03, 1.74, 5.83 and 30 for time t_1 ($\sim 10^{-3} t_f$), t_2 ($\sim 3 \cdot 10^{-2} t_f$), t_3 ($\sim 0.4 t_f$), t_4 ($\sim 0.75 t_f$) and t_f respectively. The reduced saturation profile is the reduced saturation profile at t_f .

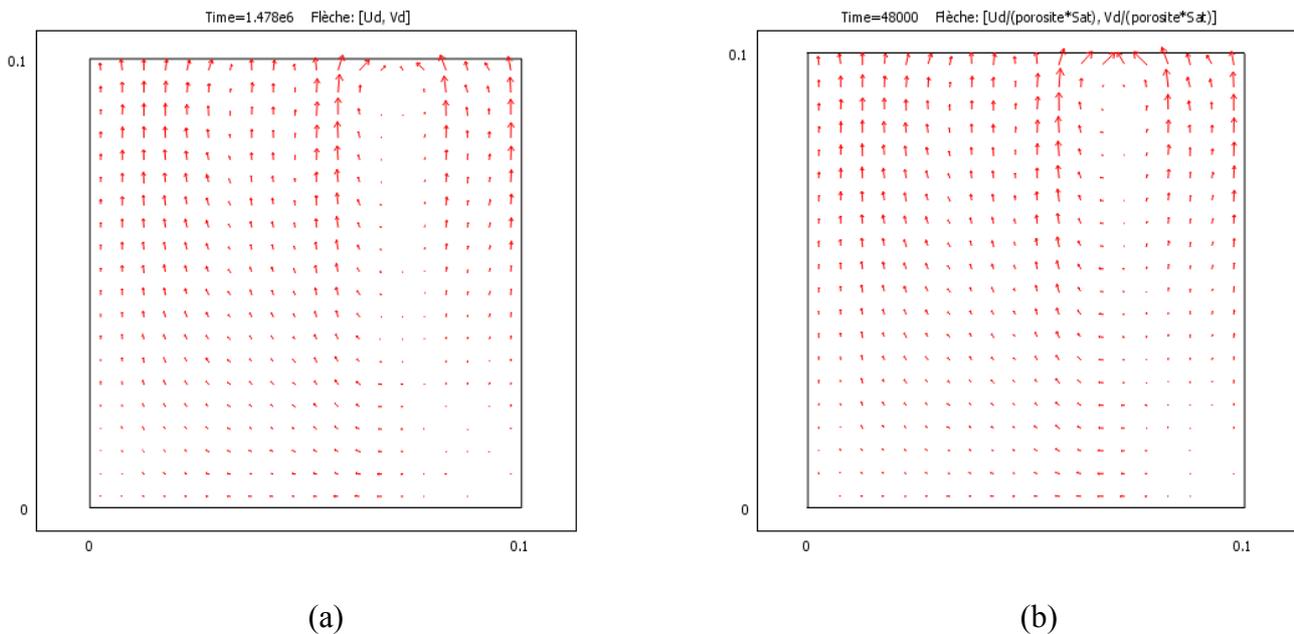
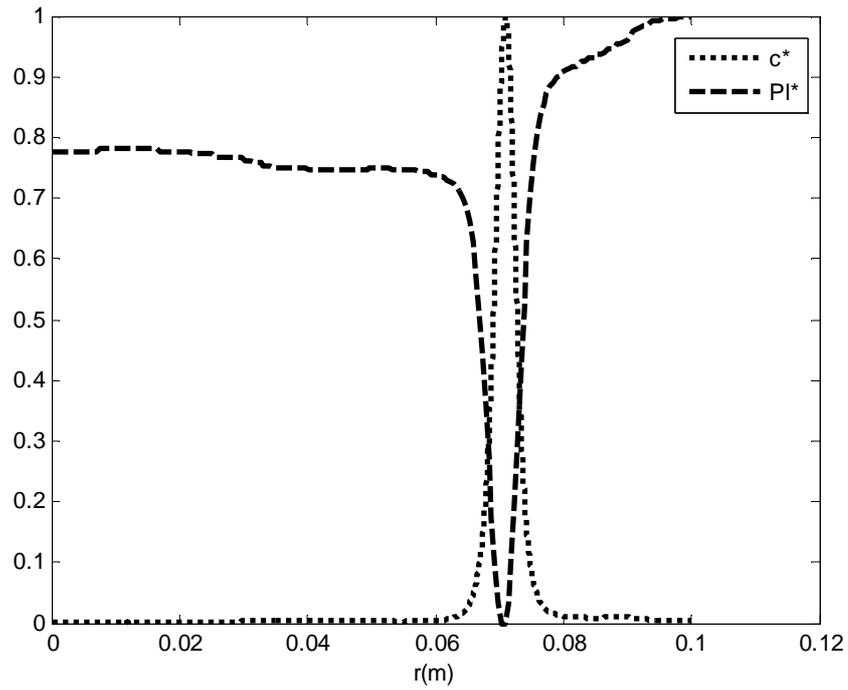
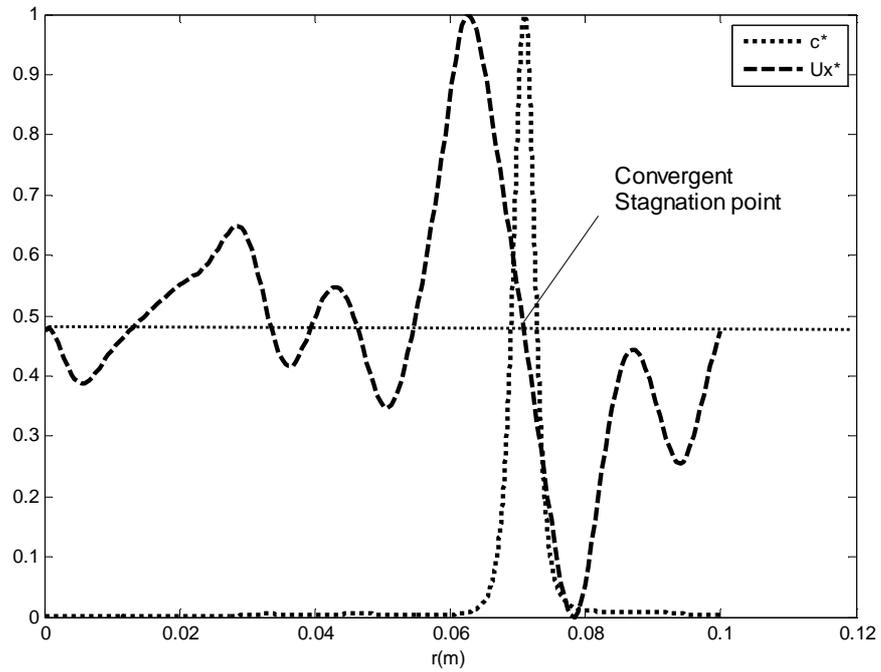


Figure 6: Vertical layering with porosity disorder. Filtration (a) and interstitial velocity (b) fields at $t = t_f$.

Thus, here we have a combined effect of (effective) permeability and porosity heterogeneities. There are of course an obvious correlation between the two sources of disorder. The greater the porosity, the lower the saturation and thus the lower the effective permeability. The porosity field and the effective permeability field are therefore anticorrelated. From the study of wicking–evaporation (Hidri et al., wicking 2013), we know that the effect of permeability disorder is to lead to preferential formation of a ion mass fraction peak where the permeability is the lowest at the surface and that this point correspond to a convergent stagnation point, that is to say a point of minimum liquid pressure at the surface. As illustrated in Figure 7, this result is recovered here in the case of drying situation. In brief, both the porosity effect which leads to lower saturation and thus greater interstitial velocities at the surface and the induced effective permeability effect lead to the formation of a single ion mass fraction peak at the surface of the layer of greatest porosity



(a)



(b)

Figure 7: Vertical layering with porosity disorder. Variation of liquid pressure at the surface (a) and interstitial velocity component in the x direction at ($y=0.99$) (b) at long times ($t \sim t_f$)

The transition between the short time regime where the ion mass fraction is highly correlated to the solid volume fraction (see Figure 5) and the longer time regime where the ion mass fraction is characterized by a single peak at the saturation minimum can be further illustrated from the evolution of correlation coefficients between the solid volumetric fraction and the reduced interstitial velocity at the surface:

$$\chi_{U\varepsilon}(t) = \frac{\int_0^L (U_y^* - \bar{U}_y^*)(\varepsilon_s - \bar{\varepsilon}_s) dx}{\sqrt{\int_0^L (U_y^* - \bar{U}_y^*)^2 dx} \sqrt{\int_0^L (\varepsilon_s - \bar{\varepsilon}_s)^2 dx}}$$

and correlation coefficient:

$$\chi_{SU}(t) = \frac{\int_0^L (S - \bar{S})(U_y^* - \bar{U}_y^*) dx}{\sqrt{\int_0^L (S - \bar{S})^2 dx} \sqrt{\int_0^L (U_y^* - \bar{U}_y^*)^2 dx}}$$

between the reduced interstitial velocity at the surface and the saturation. Similarly as other reduced variables, the reduced velocity is defined as $U_y^* = \frac{U_y - U_{y \min}}{U_{y \max} - U_{y \min}}$. The evolutions are shown in Figure 8. As expected, the correlation between the interstitial velocity distribution at the surface and the volume fraction is excellent at short times and then decreases whereas the inverse is observed as regards the correlation with the saturation distribution.

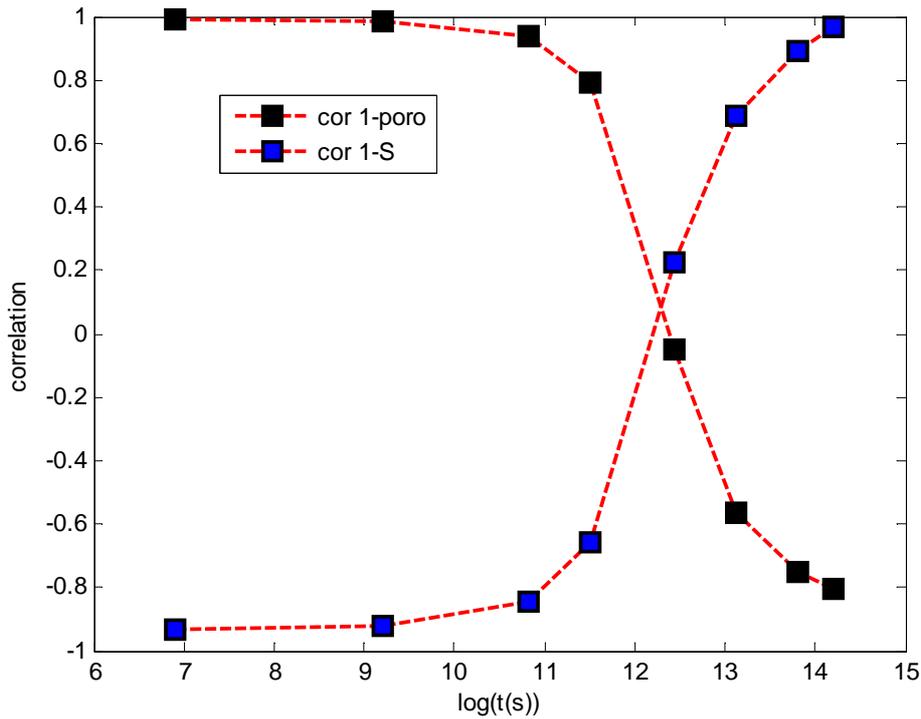


Figure 8: Vertical layering with porosity disorder. Evolution of correlation coefficient between the interstitial velocity distribution at the surface and the solid volume fraction distribution together with the evolution of correlation coefficient between the interstitial velocity distribution at the surface and the saturation distribution at the surface.

Figure 9 shows the influence of Peclet number in the long time regime. As can be seen the effect of increasing the Peclet number is to lead to a sharper ion mass fraction peak and to enhance the contrast between the maximum and minimum ion mass fractions at the surface (see data in the caption of figure 9)

As a result, the number of crystallisation spots at the surface can be expected to be quite different depending on initial ion mass fraction, i.e. depending on the regime when crystallization occurs. For sufficiently short times, the number of ion mass fraction maxima at the surface is on the order of $L / 2l_c$, thus 6 in our example, whereas at longer times only one crystallization spot is expected, thus much lower than the naïve scaling $L / 2l_c$.

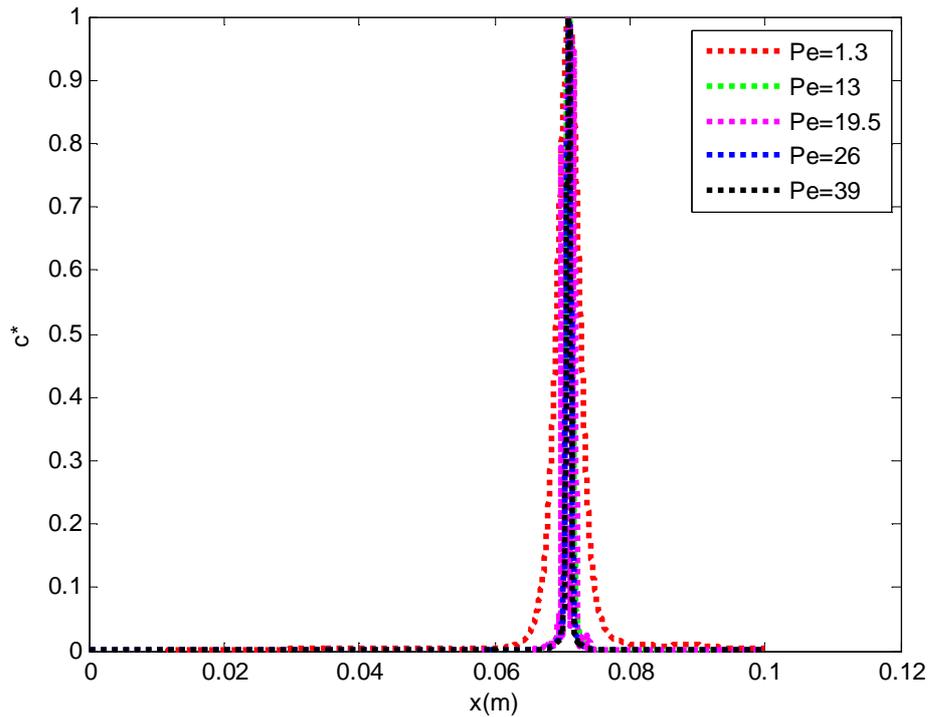
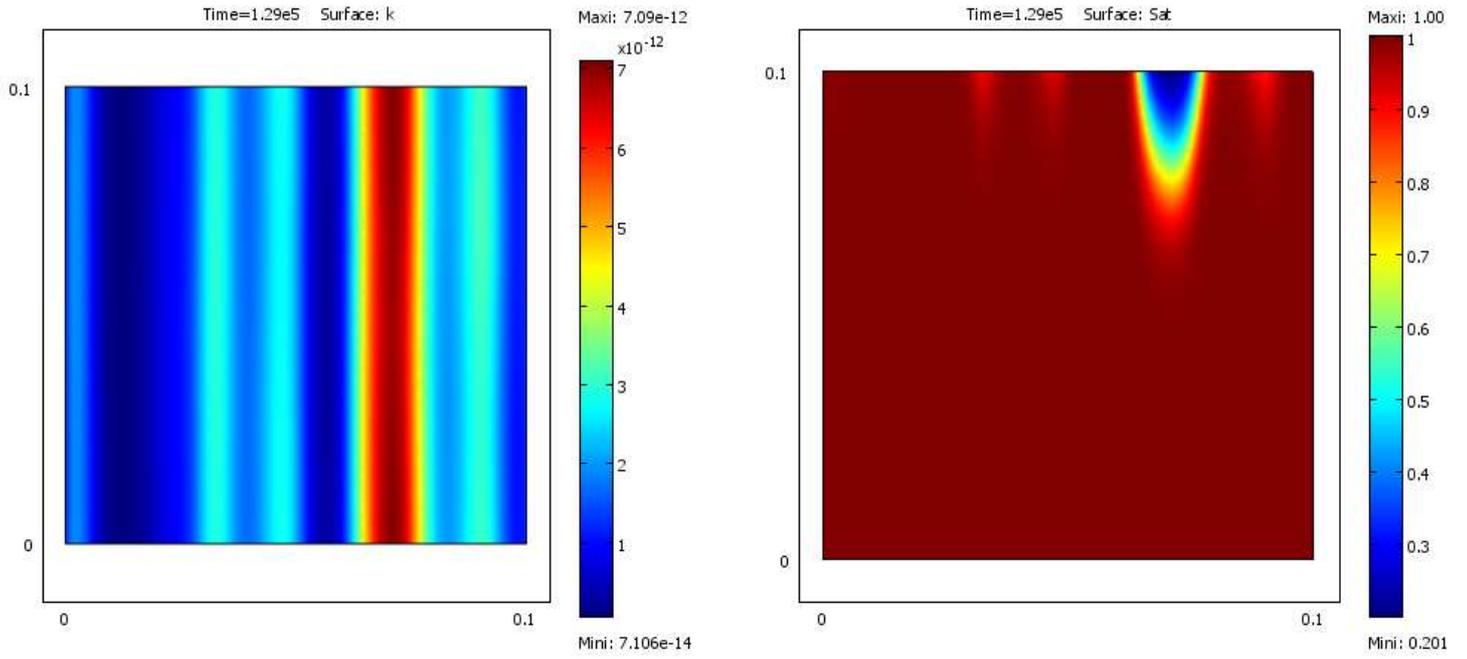


Figure 9: Vertical layering with porosity disorder. Distribution of ion mass fraction at the surface at $t = t_f$ for various Peclet numbers. Note that the ratio C_{max}/C_{min} at the interface increases with Peclet number. This ratio is equal to 30., 4287, 5000, 10121 and 14913, for $Pe = 1.3, 13, 19.5, 26$ and 39 respectively.

2. Variable permeability and constant porosity

Contrary to the previous case, the interstitial velocity is uniform at the surface at the very beginning of drying process. Furthermore, since the porosity is spatially uniform here the spatial variations in the interstitial velocity at the surface are directly anti-correlated with the saturation $U = \frac{V}{\epsilon S}$ (it is recalled that the filtration velocity \mathbf{V} is uniform right at the surface). Thus, it is important to look first at the evolution of saturation during the drying process. As discussed in section IV, the saturation variation is expected to be anticorrelated with the permeability variation. This is illustrated in Figure 10 which shows the preferential desaturation where the permeability is the largest.



Porosity (a)

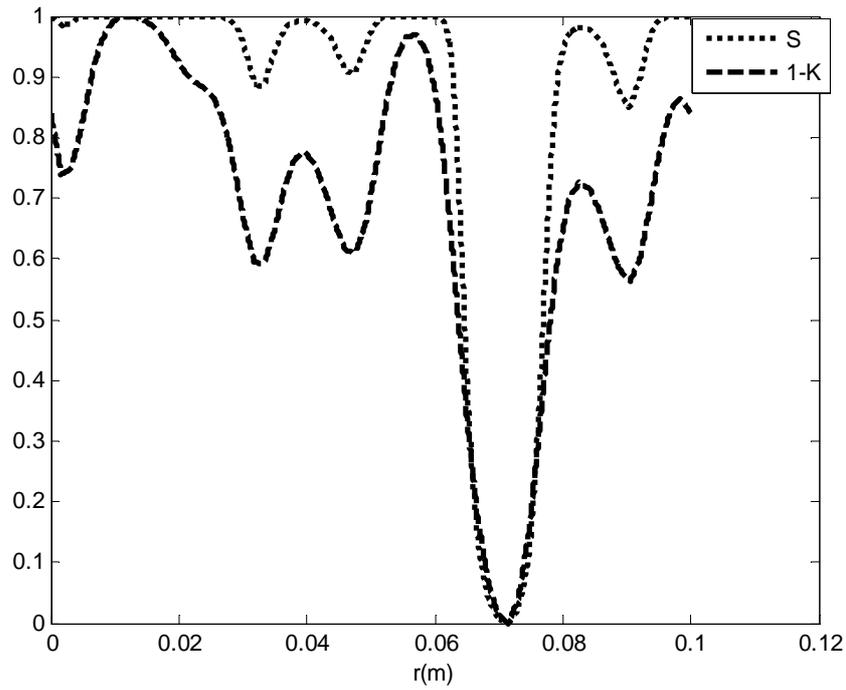
Saturation (b)

Figure 10: Vertical layering with permeability disorder. Permeability distribution (a) and saturation distribution at the end of simulation (b) Note that the saturation is still equal to 1 in the region of lowest permeability when the saturation 0.2 is reached in the region of greatest permeability.

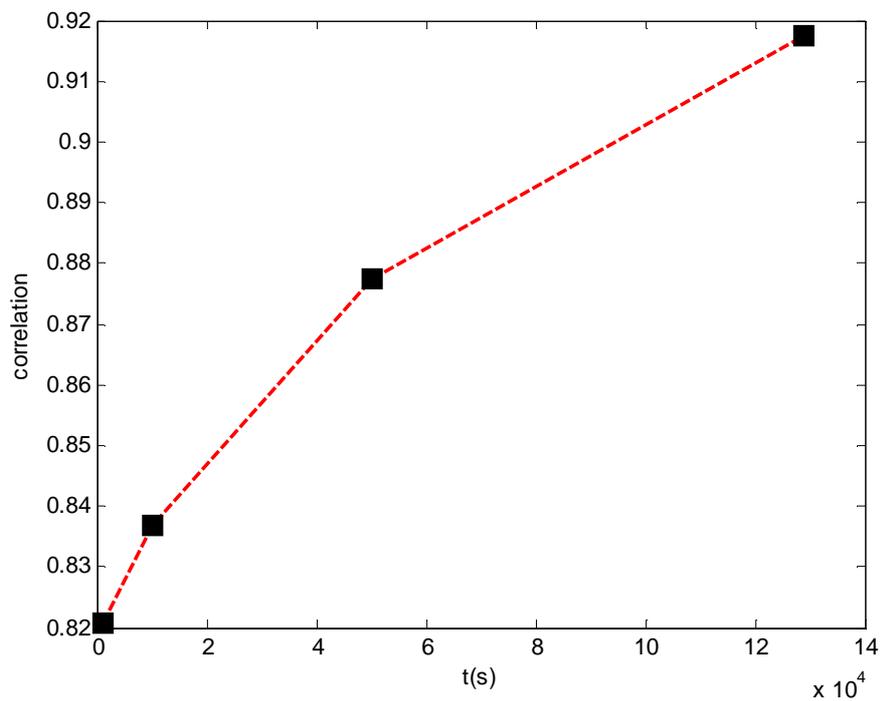
As can be seen from Figure11 b), which shows the variation of correlation coefficient at

the surface $\chi_{SK}(t) = \frac{\int_0^L (S - \bar{S})(K_c^* - \bar{K}_c^*) dx}{\sqrt{\int_0^L (S - \bar{S})^2 dx} \sqrt{\int_0^L (K_c^* - \bar{K}_c^*)^2 dx}}$ where $K_c^* = 1 - K^*$, the anticorrelation

(thus the correlation with K_c^*) does not change appreciably during the drying process (except of course at the very beginning of the process).



(a)



(b)

Figure11: Vertical layering with permeability disorder. (a) Saturation distribution at the reduced saturation profile at the surface at $t = t_f$ together with $1-K^*$, (b) variation of correlation coefficient $\chi_{SK}(t)$ between S^* and $1-K^*$ as a function of time.

As depicted in Figure 10 b), the saturation variation is somewhat more concentrated than in the case of the porosity variation discussed in Section V.1 (see Figure 3 b)). This can be explained from the expression of $P_{cref} = \frac{6(1-\varepsilon)\gamma}{\varepsilon d}$, which is a key parameter of

the retention curve. In the case of the porosity variation, $\left. \frac{P_{cref\ max}}{P_{cref\ min}} \right|_{\varepsilon} = \frac{(1-\varepsilon_{\min})\varepsilon_{mx}}{\varepsilon_{\min}(1-\varepsilon_{\max})}$

whereas $\left. \frac{P_{cref\ max}}{P_{cref\ min}} \right|_K = \frac{d_{\max}}{d_{\min}}$ for the case of the permeability contrast. For the values

considered in our numerical study, $\left. \frac{P_{cref\ max}}{P_{cref\ min}} \right|_{\varepsilon} = 1.9$ and $\left. \frac{P_{cref\ max}}{P_{cref\ min}} \right|_K = 10$. As a result the

disorder is more than five times greater here compared to the situation considered in section V.1 as regards the impact of disorder on the saturation variation. This is fully consistent with the difference in the saturation distribution at t_f between Figure 3 b) and Figure 10 b). This is further illustrated in Figure 12, which shows the relatively weaker desaturation outside the zone of strong desaturation corresponding to the greatest permeability

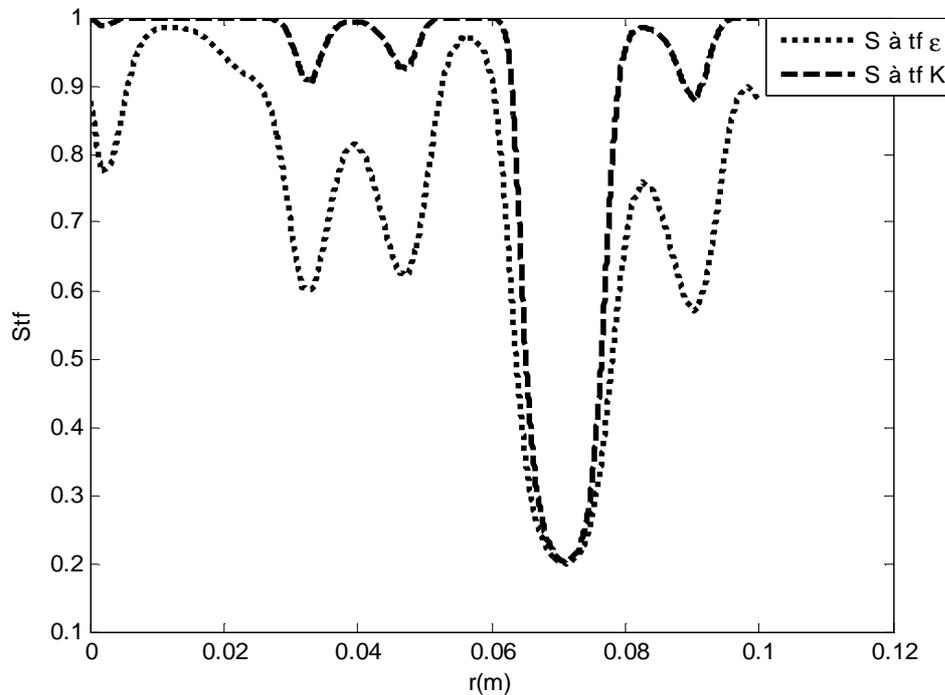
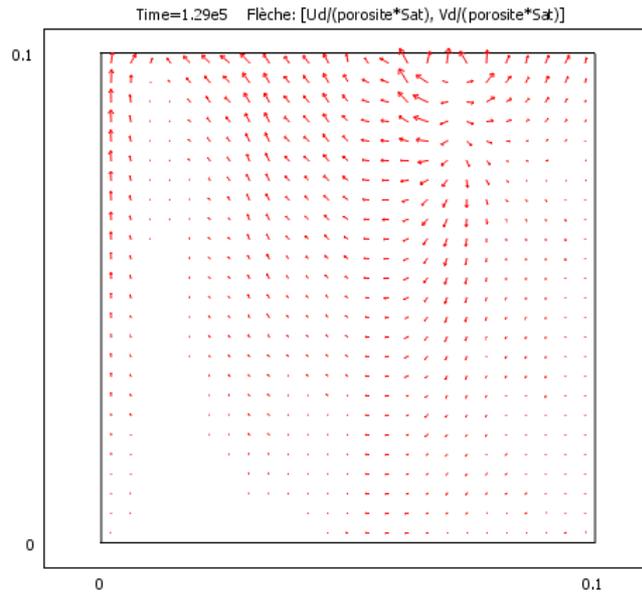
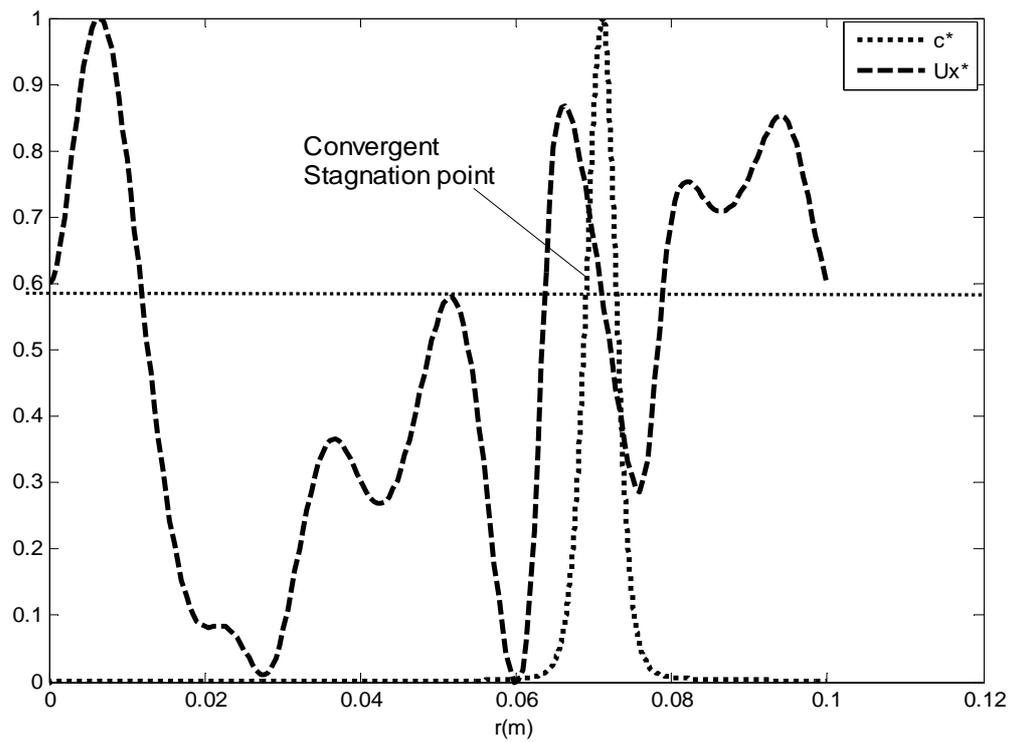


Figure 12: Vertical layering. Saturation profile at t_f . Comparison between the case of porosity disorder and the case of permeability disorder.



(a)



(b)

Figure 13: Vertical layering with permeability disorder. Interstitial velocity field (a) and variation interstitial velocity component in the x direction at $y=0.99$ (b) at long times ($t \sim t_f$)

As a result the ion transport is dominated by the effect of the strong saturation variation and little affected by the velocity field heterogeneities induced by the permeability

disorder. Here the point of highest permeability, where the saturation rapidly decreases corresponds to a point of lowest effective permeability because of the strong impact of saturation on relative permeability, $k_r(S) = \frac{(S - S_c)^3}{(1 - S_c)^3}$. From the study of the wicking evaporation situation, it can be inferred that this point rapidly corresponds to a convergent stagnation point as shown in Figure 13.

As a result, the drying is essentially characterized and by the rapid desaturation of the zone of greatest permeability. As illustrated in Figure 14 for the case $Pe = 1.3$, this leads to the rapid formation of only one ion mass fraction peak at the surface. As indicated in the figure caption the ratio C_{max}/C_{min} at the interface increases with time and is of the order of 6 at final time.

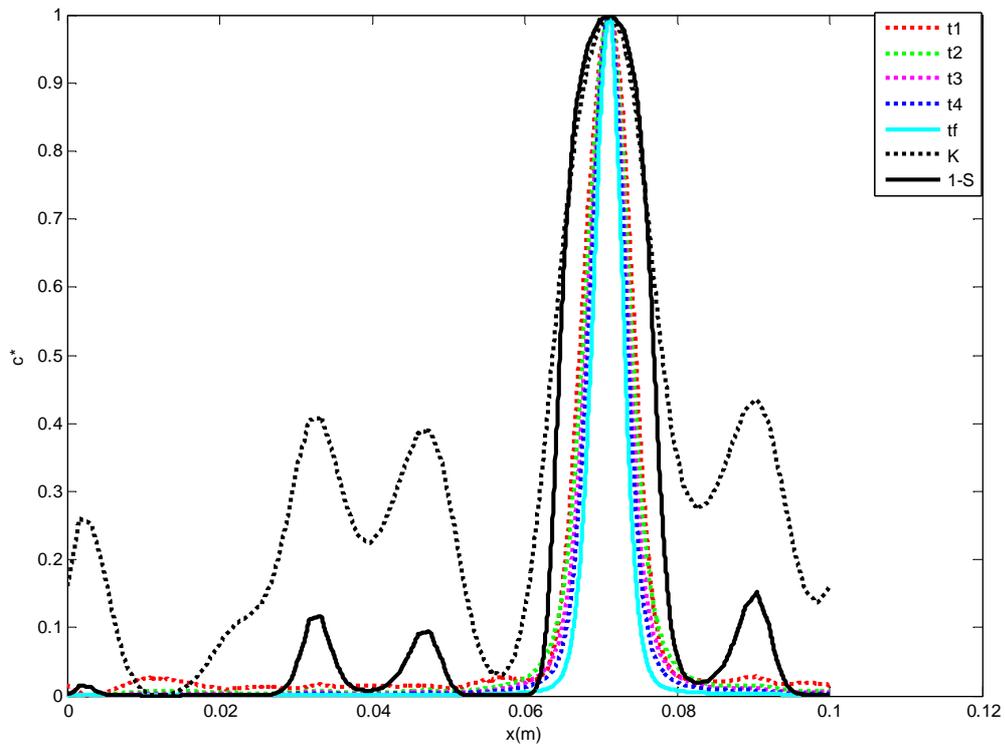


Figure 14: Vertical layering with permeability disorder. Reduced ion mass fraction distribution at the surface at various times for $Pe = 1.3$. Note that the ratio C_{max}/C_{min} at the interface increases with time. This ratio is equal to 1, 1.19, 1.59, 2.29 and 6.29 for time t_1 ($\sim 10^{-3} t_f$), t_2 ($\sim 0.31 t_f$), t_3 ($\sim 0.51 t_f$), t_4 ($\sim 0.68 t_f$) and t_f , respectively. The reduced saturation profile is the reduced saturation profile at t_f .

As can be seen from Figure 15, similar reduced ion mass fraction profiles are obtained for higher values of Peclet number. As indicated in the caption of figure 15, the main

effect of Peclet number is to increase the ion mass fraction contrast C_{\max} / C_{\min} at the surface.

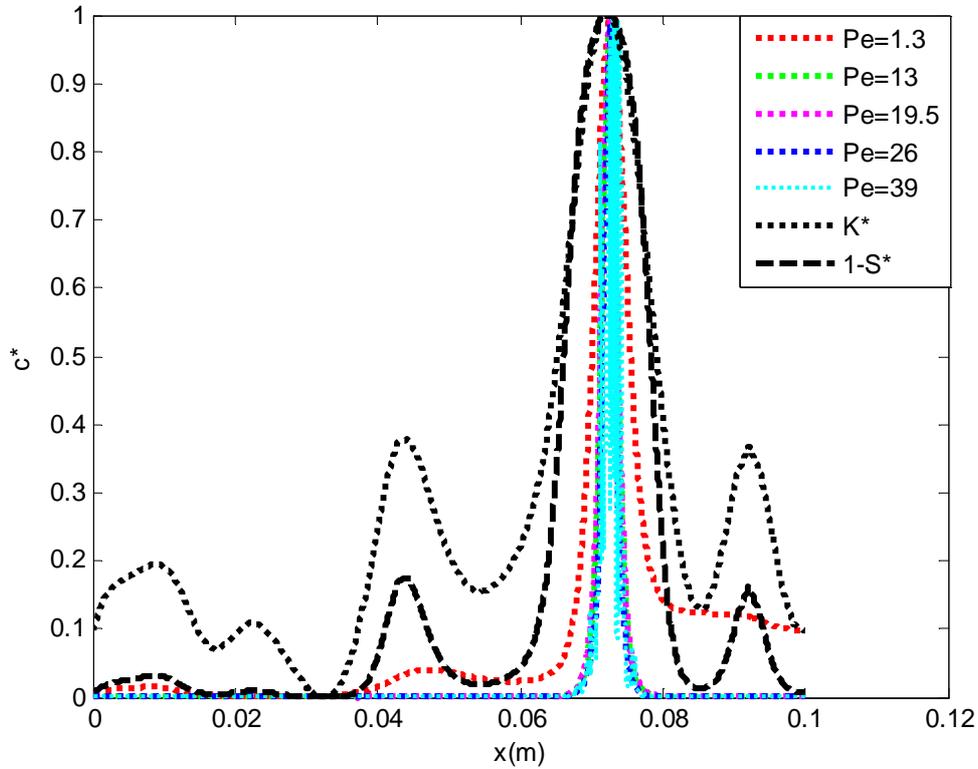


Figure 15: Vertical layering with permeability disorder. Distribution of ion mass fraction at the surface at $t = t_f$ for various Peclet numbers. Note that the ratio C_{\max}/C_{\min} at the interface increases with Peclet number. This ratio is equal to 6.3, 145, 234, 238 and 336 for $Pe = 1.3, 13, 19.5, 26$ and 39 respectively.

VI. Isotropic disorder

1. Variable porosity and constant permeability

The situation is qualitatively similar to the one discussed in Section V.1. The main ingredients are the preferential desaturation of the zones of lower porosity and the fact that the variations in saturation induces variation in the effective permeability and thus leads to an heterogeneous filtration velocity field. Naturally, the interstitial velocity field is also heterogeneous since the porosity, the filtration velocity and the saturation vary in space. These features are illustrated in Figures 16 and 17.

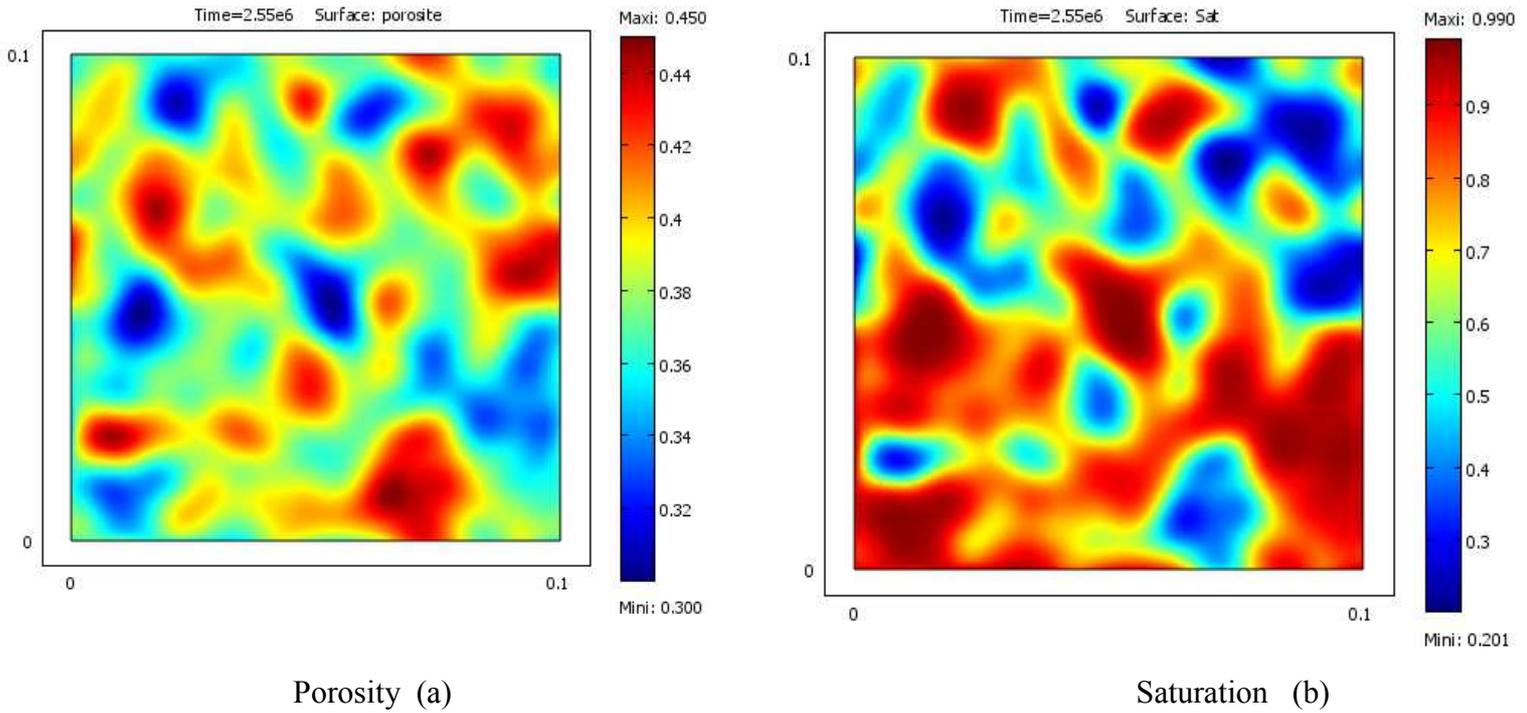


Figure 16: Variable porosity with isotropic disorder. Porosity distribution (a) and saturation field at the end of simulation (b)

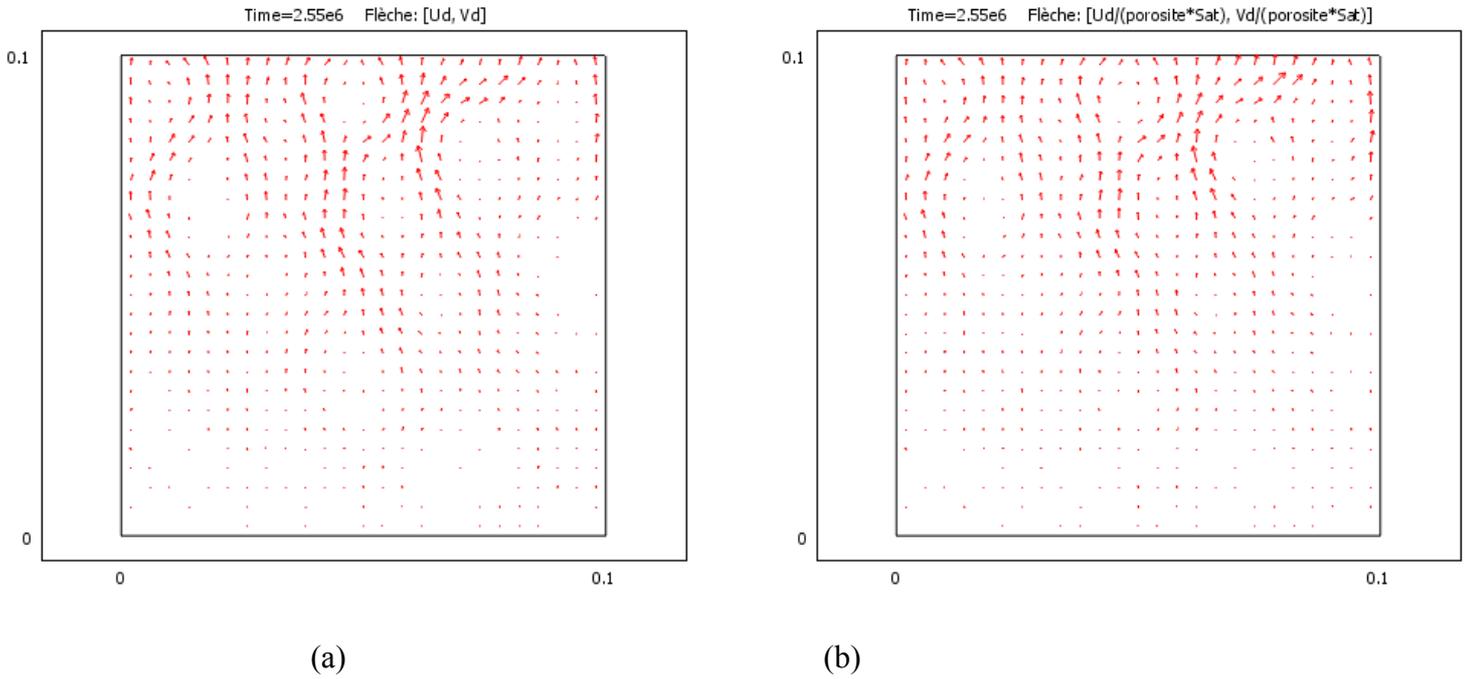


Figure 17: Variable porosity with isotropic disorder. Filtration (a) and interstitial velocity (b) fields at $t = t_f$.

The ion mass distribution at the surface at different times for $Pe \sim 1.3$ is depicted in Figure 18. As before (see section V.1) the distribution is well correlated to the solid volumetric fraction at the surface at short times, i.e. as long as the change in saturation

distribution is too weak to affect the structure of interstitial velocity distribution, which is then dominated by the porosity variations. At longer times the changes in saturation and associated changes in the effective permeability lead to a completely different distribution characterized by the formation of a marked ion mass fraction peak close to the region where the saturation is minimum at the surface. Thus interestingly the position of the main peak is completely different in the short time regime, where it corresponds to the point of lowest porosity at the surface, and the long time regime, where it corresponds to a region of large porosity (because the preferential decrease in saturation in this region).

Contrary to the vertical layering (see Figure.5), it can be noticed a shift in the position of the main peak and the position of lowest saturation at the surface for the long time regime in Figure 18. This is of course not surprising when the porosity disorder is isotropic. In fact the position of the ion mass fraction peak is directly related to the zone with a saturation minimum below the surface visible in Figure 16.

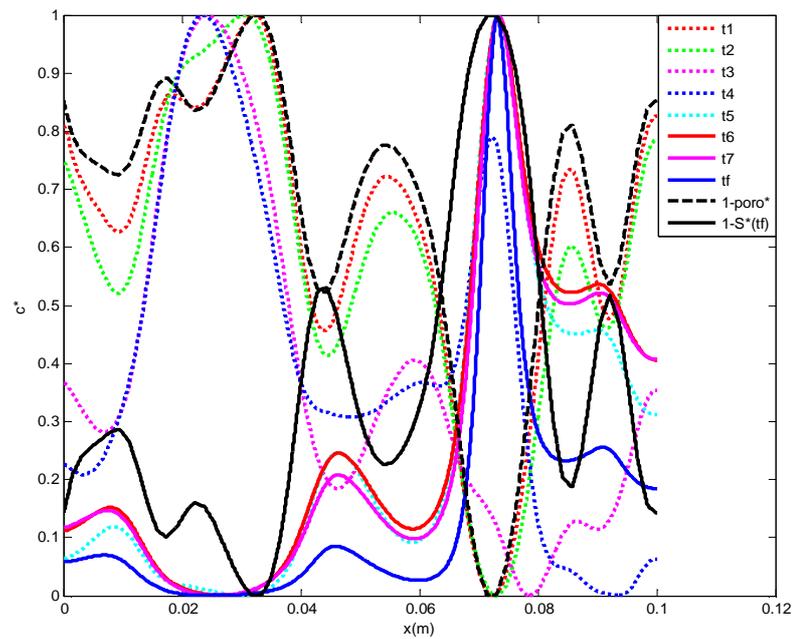


Figure 18: Variable porosity with isotropic disorder. Reduced ion mass fraction distribution at the surface at various times for $Pe = 1.3$. Note that the ratio C_{max}/C_{min} at the interface increases with time. This ratio is equal to 1.003, 1.009, 1.015, 1.013, 1.08 and 1.19 for time t_1 ($\sim 10^{-3} t_f$), t_2 ($\sim 10^{-2} t_f$), t_3 ($\sim 0.08 t_f$), t_4 ($\sim 0.14 t_f$), t_5 ($\sim 0.4 t_f$), t_6 ($\sim 0.65 t_f$) and t_f , respectively. The reduced saturation profile is the reduced saturation profile at t_f

The situation is similar when the Peclet is increased, as shown in Figure 19 for the long time regime. The most noticeable effect of Peclet number is to increase the ion mass fraction contrast C_{max}/C_{min} as indicated in the caption of figure 19. Hence the ion mass fraction single maximum effect is enhanced as the Peclet number is increased.

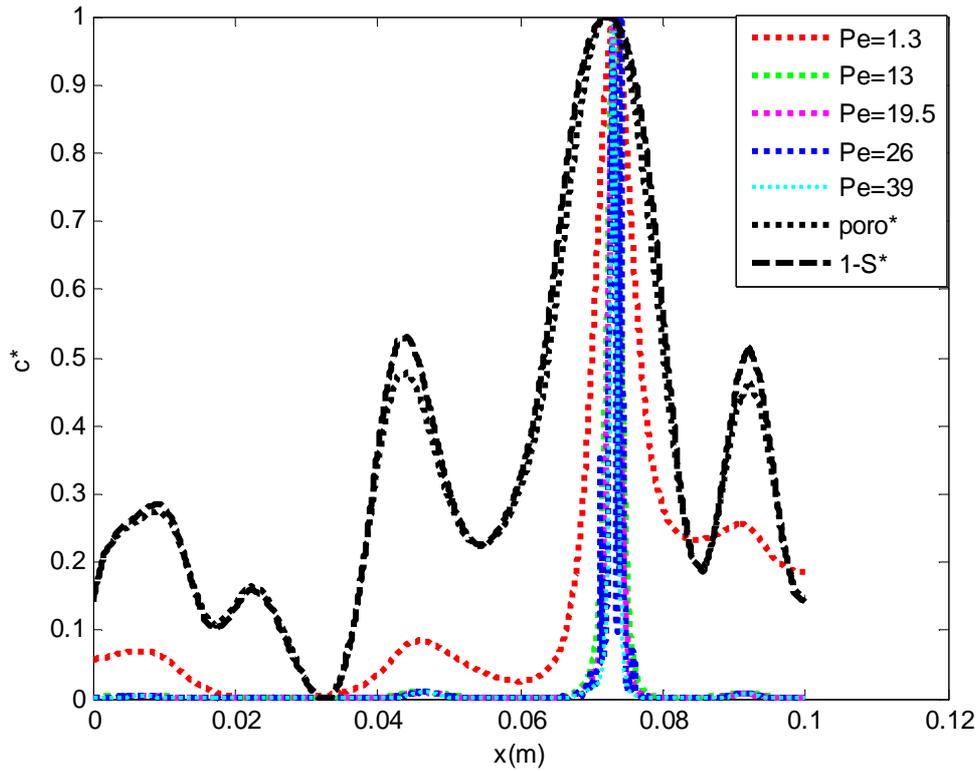


Figure 19: Variable porosity with isotropic disorder. Distribution of ion mass fraction at the surface at $t = t_f$ for various Peclet numbers. Note that the ratio C_{max}/C_{min} at the interface increases with Peclet number. This ratio is equal to 5.7, 661, 1276, 1605 and 3030 for $Pe = 1.3, 13, 19.5, 26$ and 39 respectively.

2. Variable permeability and constant porosity

As noted before the permeability contrast leads to a more rapid desaturation of the zones of greatest permeability compared to the case of the porosity disorder (this is so because the capillary curve entry values vary over a broader range in the case of the permeability disorder). This is illustrated in Figure 20. As illustrated in Figure 21, the filtration velocity field is heterogeneous because of the disorder in permeability and in relative permeability (which is due to the spatial variations in saturation). Naturally the interstitial velocity is heterogeneous and differs from the filtration velocity field by the factor $1/S$, which of course varies in space and in time.

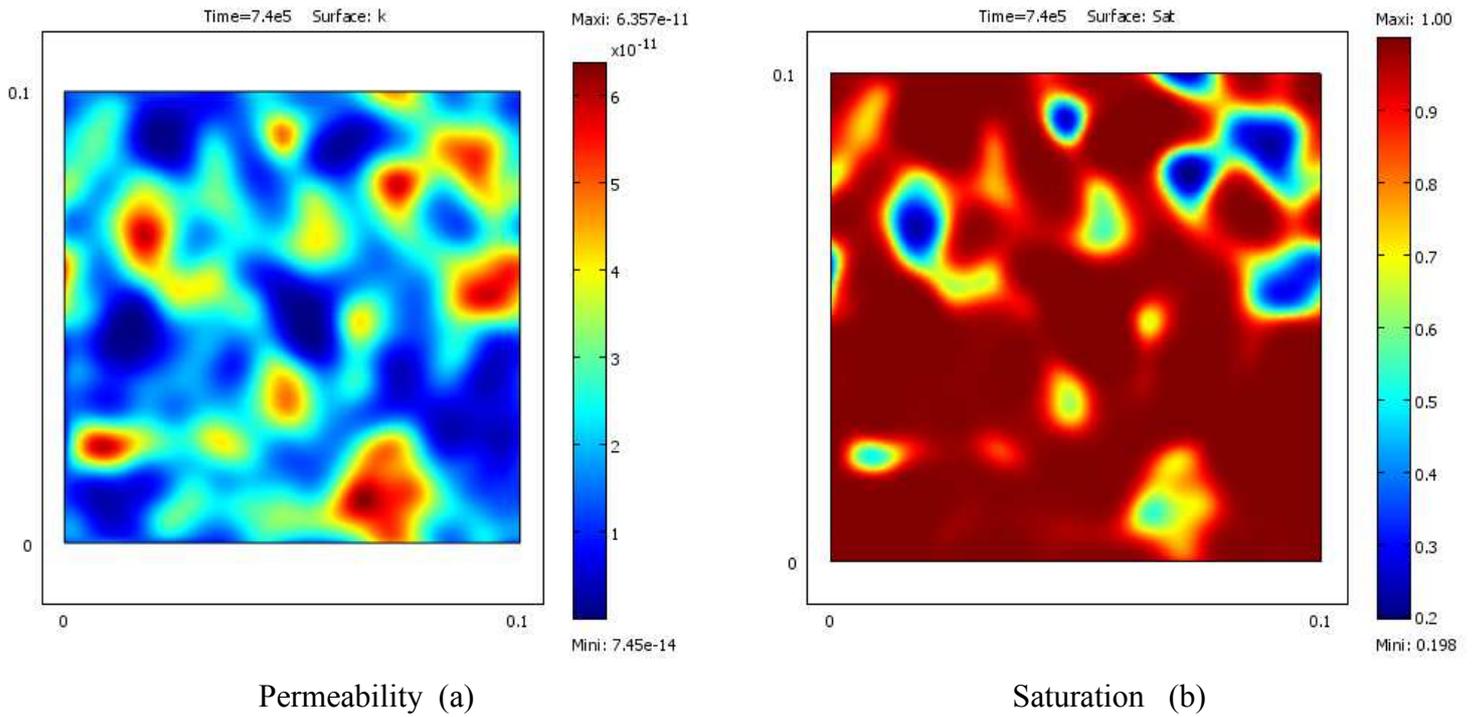


Figure 20: Variable permeability with isotropic disorder. Porosity distribution (a) and saturation field at the end of simulation (b)

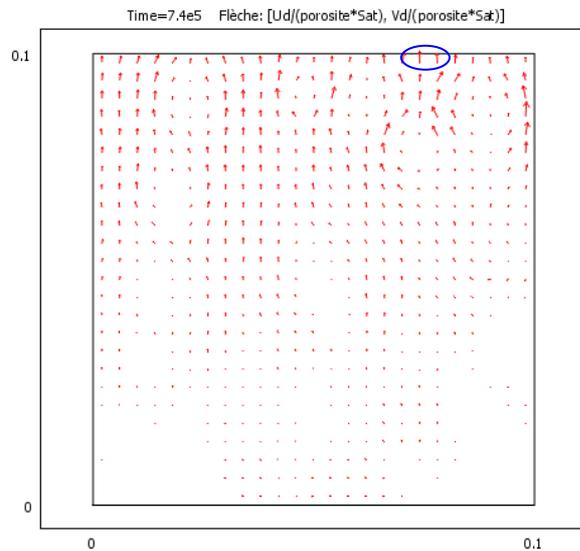


Figure 21: Variable permeability with isotropic disorder. Interstitial velocity fields at $t = t_f$. There is a net maximum (blue circle) in the interstitial velocity at the interface corresponding to the point of lowest saturation at the interface (see Figure 20 b)

Similarly as for the case of the permeability vertical layering (see section V.2) the rapid variation of saturation leads to the rapid formation of a major ion mass fraction peak at the surface where the saturation is minimum at the surface. This is shown in Figure 22.

Thus here again, only one crystallisation spot is expected at the surface, which is much less than the naive estimate $L / 2l_c (= 6)$.

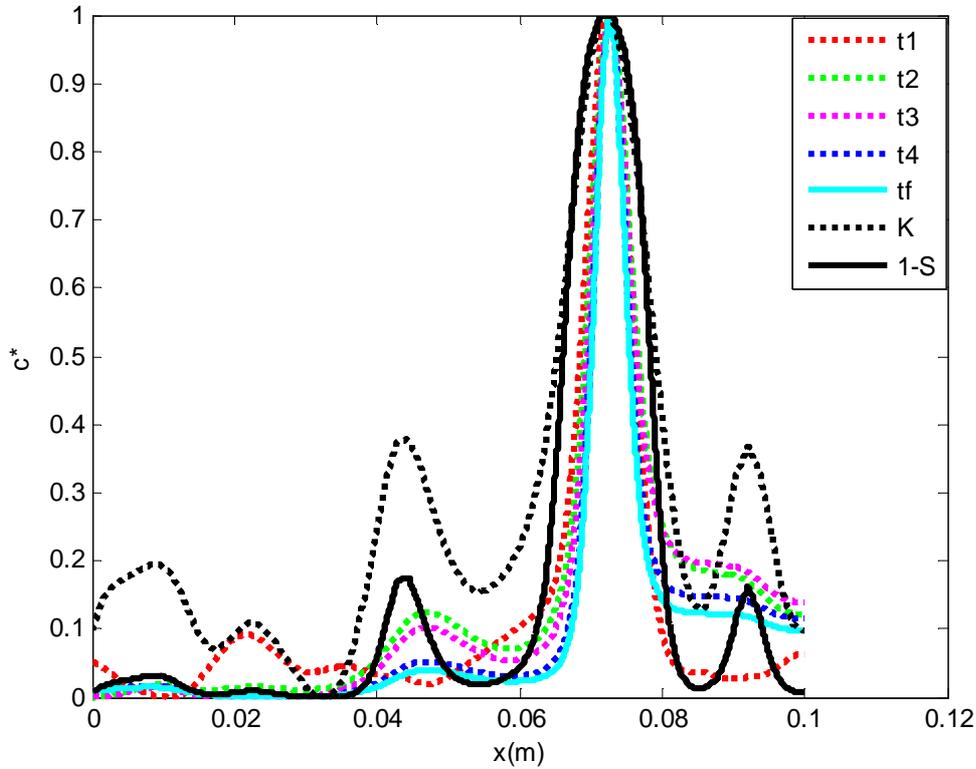


Figure 22: Variable permeability with isotropic disorder. Reduced ion mass fraction distribution at the surface at various times for $Pe = 1.3$. Note that the ratio C_{max}/C_{min} at the interface increases with time. This ratio is equal to 1, 0014, 1.09, 1.2, 1.98 and 2.6 for time $t_1 (\sim 10^{-3} t_f)$, $t_2 (\sim 0.27 t_f)$, $t_3 (\sim 0.41 t_f)$, $t_4 (\sim 0.83 t_f)$ and t_f , respectively. The reduced saturation profile is the reduced saturation profile at t_f

As illustrated in Figure 23, increasing the Peclet leads to a still sharper peak and a greater contrast between the lowest ion mass fraction and the largest mass fraction at the surface as indicated in the figure caption.

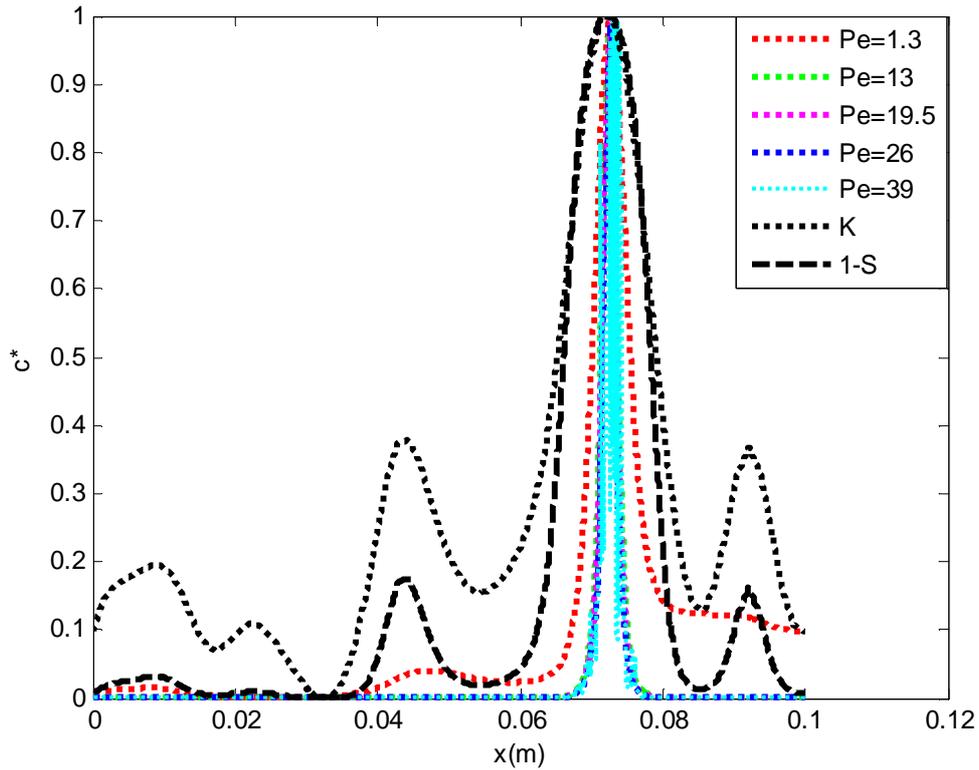


Figure 23: Variable permeability with isotropic disorder. Distribution of ion mass fraction at the surface at $t = t_f$ for various Peclet numbers. Note that the ratio C_{max}/C_{min} at the interface increases with Peclet number. This ratio is equal to 2.6, 188, 335, 528 and 622 for $Pe = 1.3, 13, 19.5, 26$ and 39 respectively

VII. Impact of various disorders on drying

The impact of the various disorders on evolution of saturation contrast S_{max}/S_{min} , where S_{max} (S_{min} respectively) is the maximum (minimum respectively) at the surface, is depicted in Figure 24. One can first notice that a greater ratio is reached for the vertical layering disorder compared to the isotropic disorder. Second, for a given type of disorder (vertical layering or isotropic), the minimum saturation 0.2 marking the end of the simulation is first reached for the permeability disorder, which is consistent with the measure of disorder from the entry pressure ($\frac{P_{cref\ max}}{P_{cref\ min}} \Big|_{\epsilon} = 1.9$ and $\frac{P_{cref\ max}}{P_{cref\ min}} \Big|_K = 10$ as noted before for the porosity and permeability disorders respectively).

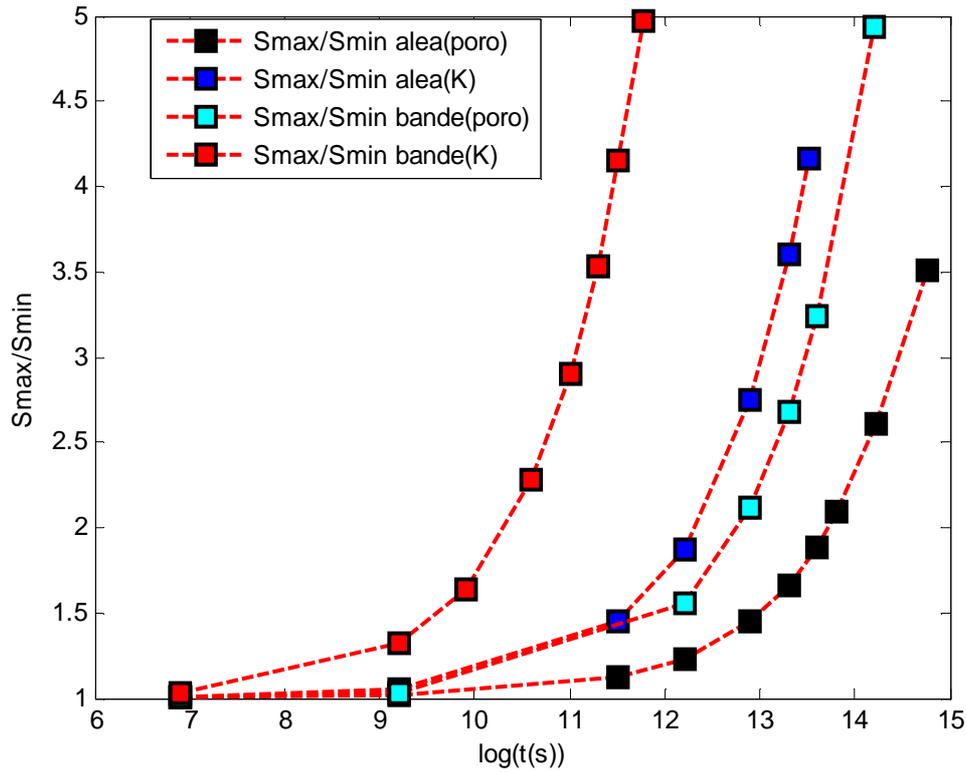


Figure 24: Evolution of saturation contrast S_{max}/S_{min} at the surface for the various disorders and $Pe = 1.3$

However, as depicted in Figure 25, the hierarchy is different as regards the ion mass fraction contrast C_{max}/C_{min} at the end of the simulation which is equal to 2.6 for the isotropic permeability disorder, 5.7 for the isotropic porosity disorder, 6.3 for the permeability disorder with vertical layering and 30 for the vertical layering with the porosity disorder. Thus clearly, the porosity disorders here lead to greater ion mass fraction contrasts.

This is because the advective transport of the ions plays a crucial role in this problem and the fact that the porosity has a direct impact on the interstitial velocity. From the expression, of the interstitial velocity $\mathbf{U} = \mathbf{V}/\varepsilon/S$, it is clear that greater interstitial velocities are obtained in the case of the porosity disorder (we recall that the porosity is equal to $\varepsilon = 0.375$ for the simulations with permeability disorder whereas the porosity can be as low 0.3 in the case of the porosity disorder).

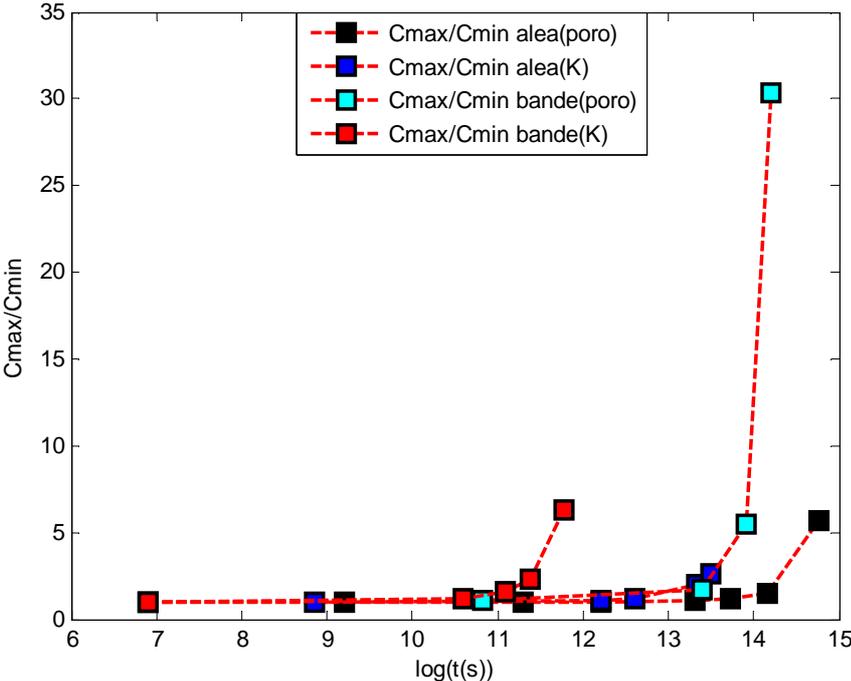


Figure 25. . Evolution of ion mass fraction contrast C_{max}/C_{min} at the surface for the various disorders and $Pe = 1.3$.

VIII. Conclusion

We explored numerically the impact of porosity and permeability heterogeneities on the ion concentration maxima at the evaporative surface of a porous medium in drying assuming a uniform evaporation flux distribution at the surface. The main objective was the characterisation of ion concentration maxima since the concentration maxima are the possible places of efflorescence incipient spots at the surface.

Two main types of heterogeneities were considered: vertical layering and isotropic disorder. The Darcy's scale disorder has a significant effect on the ion concentration field through its impact on the velocity field, which is a crucial aspect in this problem owing to the importance of advection effects on ion distribution within the porous medium.

The porosity disorder has no effect on the filtration velocity but a direct effect on the average interstitial velocity, which is the velocity that matters for the ion transport. The permeability disorder has a direct impact on the filtration velocity field and therefore also on the average interstitial velocity field.

The investigated drying situation is characterized by a preferential decrease of saturation in the region of greater permeability or greater porosity. This has a strong impact on the localization of efflorescence incipient spots since the saturation has a direct impact on the interstitial velocity, which is inversely proportional to the saturation.

As a result, except if the crystallization takes place at the very beginning of drying, which is possible only for a very high initial ion concentration, the distribution of ion concentration at the surface is characterized by a single well marked peak corresponding to the region of minimum saturation at the surface. Hence the number of concentration maxima is much less than the naïve prediction $L/2l_c$, where l_c is the correlation length and L the size of porous domain.

It is interesting to observe that the drying situation is markedly different from the evaporation-wicking situation studied in the companion paper (Hidri et al. 2013). For example, as shown in (Hidri et al. 2013), the first efflorescence spot is expected to correspond to the point of lowest porosity in the wicking-evaporation situation whereas this is exactly the contrary, which is obtained in drying (the ion mass fraction maximum corresponds to region of greatest porosity) because of the preferential decrease in saturation in the region of largest porosity.

A similar observation holds as regards the relation between the distribution of permeability and the localization of ion mass fraction maximum between the evaporation-wicking and drying situations because of the impact of desaturation in drying on effective permeability.

This may help understand why the efflorescence is sometimes seen at the surface of the brick (which thus would correspond to the drying situation) and sometimes at the surface of the mortar between the bricks (which thus would correspond to the evaporation-wicking situation) as depicted in Figure 26.



Figure 26. Images of efflorescence at the surface of a brick wall (images from google images)

Conclusions et perspectives

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à l'effet d'hétérogénéités à grande échelle sur le transfert des ions (NaCl) au sein d'un milieu poreux en présence d'évaporation. Deux situations de référence ont été introduites et étudiées : l'évaporation en situation de mèche (Evaporation-Wicking), le séchage (Drying). Notre étude, qui a combiné simulations numériques et expériences, s'est attachée à caractériser l'influence de variations spatiales de porosité et/ou de perméabilité sur la localisation de la cristallisation à la surface du milieu poreux pour ces deux situations.

Dans le premier chapitre nous avons discuté une situation simple mettant en évidence l'importance des hétérogénéités à grande échelle et de la distribution du flux d'évaporation sur la localisation des efflorescences pour la situation d'évaporation de mèche. Cette partie met en évidence l'influence de deux effets intéressants : l'effet de la variation de la porosité près de la paroi qui est un phénomène caractéristique des empilements de grains et un effet de sursaturation, c'est-à-dire une différence notable entre la concentration marquant le début de la cristallisation et la concentration de solubilité (concentration pour laquelle le cristal est en équilibre thermodynamique avec la solution).

Nous avons ensuite étudié numériquement l'impact d'un désordre aléatoire de porosité ou de perméabilité sur la localisation de la cristallisation pour la situation de mèche lorsque la distribution de la densité de flux d'évaporation est uniforme à la surface du milieu poreux. Deux types de désordre ont été considérés : le désordre en bandes verticales et le désordre isotrope. La distribution des ions à la surface aux temps longs est caractérisée par la formation d'un pic de concentration. Ce pic est parfaitement anticorrélé avec la distribution de porosité à la surface.

L'influence des hétérogénéités de perméabilité étudiées est faible aux temps courts, mais très significatif aux temps longs. Il est notamment trouvé que la répartition des maximums de concentration en ions en régime stationnaire, et aussi aux temps longs, est

corrélée à la position des points de stagnation convergents du champ de vitesse proches de la surface d'évaporation. Il serait donc intéressant d'étudier plus en détail la statistique de ces points de stagnation. Cela représente une des perspectives de ce travail.

L'impact du nombre de Péclet sur la position du maximum de concentration en ions à la surface dans le régime stationnaire dépend du type de désordre. Par exemple la position du maximum absolu change avec le nombre de Péclet dans le cas du champ de porosité aléatoire isotrope alors que la position de ce maximum, ainsi que la position des autres maxima ne changent pas dans le cas du désordre de perméabilité.

La partie II de ce travail a été consacrée à la situation de séchage, y compris dans le cas d'échantillons homogènes (à l'effet de paroi sur la porosité près). La comparaison entre les simulations et les expériences pour le cas des échantillons homogènes a permis de mettre en évidence l'influence de plusieurs facteurs sur la distribution des ions dans un milieu poreux au cours de séchage et aussi sur le temps d'apparition de premier cristal à la surface du milieu poreux. Ainsi lorsque la répartition de la densité de flux d'évaporation n'est pas homogène à la surface, la cristallisation se fait préférentiellement dans les zones de forte évaporation. Le second paramètre sensible est la porosité de milieu. L'augmentation de la porosité au voisinage de la paroi conduit à une désaturation préférentielle en périphérie du milieu poreux. Ceci induit la hausse locale de la vitesse interstitielle, qui a pour conséquence une augmentation locale de la concentration en ions sous l'effet de l'advection et un temps de première cristallisation plus court par rapport à la situation où cet effet de paroi est négligeable. La dépendance du temps de première cristallisation avec la taille des billes formant le milieu poreux est expliquée par le fait que de la taille de la zone près de la paroi où la porosité augmente est dépendante de la taille des billes. L'identification à nouveau d'un effet de sursaturation marquée est également un des points importants acquis dans cette partie.

L'étude des milieux hétérogènes met à nouveau en évidence l'importance des variations spatiales de porosité et de perméabilité sur la localisation des efflorescences à la surface d'un milieu poreux. Lorsque la densité de flux d'évaporation est uniforme à la surface, les efflorescences se forment de façon privilégiée à la surface du milieu le plus grossier, c'est-à-dire en fait le milieu dont les tailles de pores (constrictions) entre grains sont les plus élevées. Ceci est dû à la désaturation préférentielle de ce milieu qui voit sa saturation diminuée rapidement tandis que le milieu fin reste saturé. La vitesse

interstitielle étant inversement proportionnelle à la saturation, celle-ci devient rapidement plus élevée à la surface du milieu grossier entraînant un transport convectif des ions plus marqué vers la surface du milieu grossier. Ce phénomène est exactement le phénomène inverse de la situation de mèche, qui conduit à la formation des efflorescences non pas à la surface du milieu grossier mais au contraire à celle du milieu le plus fin. Ceci a été confirmé par l'étude numérique du séchage sur des milieux à désordre aléatoire. Ainsi aux temps longs, la distribution des ions à la surface est caractérisée par un seul pic bien marqué correspondant à la zone de saturation minimale à la surface.

Les perspectives à ce travail sont nombreuses. Par exemple, la prise en compte de l'effet de paroi sur la distribution de la porosité a été faite de façon empirique et pose question dans le cadre de l'approche continue des milieux poreux étant donné que la variation de porosité s'effectue sur une distance de seulement un ou deux diamètres de grain. Il serait souhaitable de confirmer l'effet de désaturation pariétale préférentielle lors du séchage à partir d'expériences spécifiques, comme par exemple des expériences sous tomographe à rayons X, qui pourraient permettre de visualiser la distribution de l'eau près de la paroi. De même il serait souhaitable de mesurer in situ dans un milieu poreux la sursaturation. La caractérisation de la sursaturation est évidemment un aspect clé dans la perspective de l'étude des altérations dues à la cristallisation. La pression de cristallisation est en effet directement liée à la sursaturation.

Du point de vue de la modélisation, les modèles présentés ne permettent pas d'étudier ce qui se passe après l'apparition des premiers cristaux. Les expériences avec les colonnes hétérogènes montrent le plus souvent une persistance de l'effet de l'hétérogénéité sur le développement des efflorescences avec par exemple un développement nettement plus important à la surface du milieu qui a vu les premiers cristaux apparaître. Cet effet de persistance mérite d'être compris. Dans ce but, la prise en compte du développement des efflorescences dans les modèles avec simulations explicites de leur croissance ne paraît pas hors de portée. Ceci pourrait constituer l'étape suivante à ce travail avant la prise en compte dans les modèles des effets poro-mécaniques liés à la cristallisation.

Références bibliographique

- [1] Bear J, Verruijt A., 1987. Modeling groundwater flow and pollution, Reidel, Dordrecht.
- [2] Benenati, R.F. and C. B. Brosilow, Void Fraction Distribution in Beds of Spheres," *AICHE J.*, 8,359-361, (1962).
- [3] Bird, R.B., Stewart, W.E. and Lightfoot, E.N., (1960), Transport Phenomena, Wiley, New York.
- [4] Brooks RH, Corey AT., 1966. Properties of porous media affecting fluid flow. J Irrigation Drainage Div, in: Proc Am Soc Civil Eng (IR2) 92, 61–88.
- [5] Benavente, D., Garcia del Cura, M.A., Garcia-Guinea, J., Sanchez-Moral, S. And Ordenez, S., Role of pore structure in salt crystallisation in insaturated porous stone, *Journal of Crystal Growth*, 260 (3-4), (2004), p. 532-544.
- [6] Camassel, B., Sghaier, N., Prat, M., and Ben Nasrallah, S., Evaporation in a capillary tube of square cross section: application to ion transport, *Chem. Eng. Sci.*, 60,(2005), p. 815-826.
- [7] Camassel, B., Sghaier, N., Prat, M., Ben Nasrallah, S., 2005. Ions transport during evaporation in capillary tubes of polygonal cross section. *Chem. Eng. Sci.*, 60, 815-826.
- [8] Chatterji, S., 2000. A discussion of the paper "Crystallisation in pores" by G.W. Scherer. *Cem. Concr. Res.* 30, 669 -671.
- [9] Cardell. C, Delalieux. F, Roumpopoulos. K, Moropoulou. A, Auger. F, Van Grieken. R, Salt-induced decay in calcareous stone monument and buildings in a marine environment in SW France, *Construction and Building Materials* 17 (2003) 165–179.
- [10] Coussota. P, Scaling approach of the convective drying of a porous medium (2000) *Eur. Phys. J. B* 15, 557-566
- [11] Chauvet, F., Duru, P., Geoffroy, S., Prat, M. 2009. Three periods of drying of a single square capillary tube. *Phys. Rev. Lett.* 103, 124502.
- [12] Deegan, R. D, Bakajin, O., Dupont, T.F., Huber, G., Nagel, S.R., Witten, T.A., 1997. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature* 389, 827-829.
- [13] Deegan. R. D et al., *Nature (London)* 389, 827 (1997)
- [14] Defraeye T, Blocken B, Derome D, Bart N, Carmeliet J. 2012. Convective heat and mass transfer modelling at air-porous material interfaces: overview of existing methods and relevance. *Chem. Eng. Sci.* 74, 49–58.
- [15] Desarnaud, J., Shahidzadeh-Bonn, N., 2011. Salt crystal purification by deliquescence - crystallization cycling. *Europhysics. Letters* 95, 48002.
- [16] 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. *Part.Part.Syst.Character.* 23, 29-39.
- [17] Dullien, F.A.L, Zarcone C., Mac Donald I.F., Collins, A., Bochar, R.D.E., 1989, The effects of surface roughness on the capillary pressure curves and the heights of capillary rise in glass bead packs, *J. of Colloid and Interface Sci.*, 127 (2), 362-372.
- [18] De Gennes.P.G., F.Brochard-Wyart and D.Quéré, (2002), *Gouttes. Bulles. Perles et ondes.* Belin.

- [19] 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. *Chem. Eng. Technol.* 34 (7), 1085-1094
- [20] 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, *Int. J. of Heat and Mass Tr.* 56, 80–93.
- [21] Finkayson, B.C., (1992), Numerical methods for problems with moving fronts, Ravenna Park Publishing.
- [22] Guglielmini, L., Gontcharov, A., Aldykiewicz, A.J., Stone, H.A., 2008. Drying of salt solutions in porous materials: Intermediate-time dynamics and efflorescence. *Physics of Fluids* 20, 077101.
- [23] G.W. Scherer Stress from crystallization of salt, *Cem. Concr. Res.* 34 (2004) 1613-1624.
- [24] Goudie, A., Viles, H., 1997 Salt weathering hazards, Wiley, Chichester.
- [25] Huinink, H.P., Pel, L., Michels, M.A.J., 2002. How ions distribute in a drying porous medium: A simple model. *Physics of fluids* 14 (4), 1389-1395.
- [26] Huinink, H. P., Pel, L. and Michels, M. A. J, Structure and transport properties of liquid clusters in a drying porous medium, *Phys.Rev. E*, 68, (2003), p. 056114-056121.
- [27] Handbook of Chemistry and Physics. Edition 1980-81. Editor Robert C. Weast. Ph.D CRC Press.
- [28] Hall C and Hoff W D 2002 Water Transport in Brick, Stone and Concrete (London: Taylor & Francis)
- [29] Hu, H., Larson, R.G., 2002. Evaporation of a sessile droplet on a substrate. *J. Phys. Chem. B* 106, 1334-1344.
- [30] Hidri F., N.Sghaier, H. Eloukabi, M. Prat , S. Ben Nasrallah, Porous medium coffee ring effect and other factors affecting the first crystallization time of sodium chloride at the surface if a drying porous medium, submitted (2013).
- [31] Hidri F., Prat, M. Bouhlila R., Evaporation from a porous medium containing a dissolved salt. Influence of heterogeneities at Darcy's scale on the distribution of ions at the evaporative surface, submitted, 2013.
- [32] Iveson. S.M, Litster. J.D, Hapgood. K, Ennis. B.J, Nucleation, growth and breakage phenomena in agitated wet granulation processes: A review, *Powder Technology* 117 (2001) 3–39.
- [33] Kim. J. H, Ochoa. A, Whitaker. S, Diffusion in anisotropic porous media, *Transport in Porous Media* 2 (1987) 327-356.
- [34] Kaviany, M., 1991. Principles of heat transfer in porous Media Mechanical Engineering Series. Springer-verlag New York.
- [35] Kelly-Zion P.L., Pursell C.J., Vaidya S., Batra J., Evaporation of sessile drops under combined diffusion and natural convection. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 381 (1–3): 31–36 (2011)
- [36] Lal, P., Chipa, B.R., Kumar, A. 2003. Salt Affected Soils and Crop Production: A Modern Synthesis/. Reprint. Jodhpur, Agrobios.
- [37] Le Bray, Y. and Prat, M., Three dimensional pore network simulation of drying in capillary porous media, *Int. J. of Heat and Mass Tr.*, 42, (1999), p.4207-4224.
- [38] Lim, P.C., Patankar, S.V., (1980). Numerical heat transfer and fluid flow, HPC.
- [39] 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. *Int. J. of Heat and Mass Trans.* 34 (8), 1975-1989.

- [40] Moldrup, P., Olesen, T., Komatsu, T., Schjønning, P., Rolston, D.E., 2001. Tortuosity, diffusivity, and permeability in the soil liquid and gaseous phases. *Soil Science Society of America Journal* 65, 613-623.
- [41] Mujumdar, A. S. (Editor), 2006. *Handbook of Industrial Drying*, Third Edition, CRC Press.
- [42] Moldrup, P., Olesen, T., Komatsu, T., Schjønning, P., Rolston, D.E., 2001. Tortuosity, diffusivity, and permeability in the soil liquid and gaseous phases. *Soil Science Society of America Journal* 65, 613-623.
- [43] Mujumdar, A. S. (Editor), 2006. *Handbook of Industrial Drying*, Third Edition, CRC Press.
- [44] Mitchell. J.K, *Fundamentals of Soil Behavior*, 2e édition, Wiley Interscience, New York, 1993.
- [45] Nachshon. U, Weisbrod. N, Dragila. M. I, A. Grader, Combined evaporation and salt precipitation in homogeneous and heterogeneous porous media, *Water Resour. Res.* 47 (2011a) W03513
- [46] Nachshon. U, Shahraeeni. E, Or. D, Dragila. M, Weisbrod. N, Infrared thermography of evaporative fluxes and dynamics of salt deposition on heterogeneous porous surfaces, *Water Resour Res.* 47 (2011b) W12519.
- [47] Nokhodchi. A, An overview of the effect of moisture on compaction and compression, *Pharmaceutical Technology* 29 (2005) 46–66.
- [48] Naillon A., Stage Master M2, INSA Toulouse, 2013
- [49] Plouraboué. F, Flukiger. F, Prat. M, Crispel. P, Geodesic network method for flows between two rough surfaces in contact, *Phys. Rev. E*, 73,036305(1-12), (2006)
- [50] Prat, M., 2002. Recent advances in pore-scale models for drying of porous media. *Chem. Eng. J.* 86 (1-2),153-164.
- [51] Prat, M., 2007. On the influence of pore shape, contact angle and film flows on drying of capillary porous media. *Int. J. of Heat and Mass Tr.*50, 1455-1468.
- [52] Prat, M, 2007, Effets des films liquides et des fluctuations statistiques sur le temps de séchage d'un milieu poreux, 8èmes Journées Milieux Poreux, 24-25 Octobre 2007, Lyon.
- [53] Prat, M., 2011. Pore network models of drying, contact angle and films flows. *Chem. Eng. Technol.* 34 (7), 1029–1038.
- [54] 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*, 10, 566-575.
- [55] Puyate Y. T., C. J. Lawrence, 1999, Effect of solute parameters on wick action in concrete, *Chemical Engineering Science* 54, 4257-4265
- [56] Puyate Y. T., C. J. Lawrence, 2000, Steady state solutions for chloride distribution due to wick action in concrete, *Chemical Engineering Science* 55, 3329-3334
- [57] Peysson, Y., Bazin, B., Magnier, C., Kohler, E., Youssef, S., 2011. Permeability alteration due to salt precipitation driven by drying in the context of CO₂ injection. *Energy Procedia* 4, 4387-4394.
- [58] *Polymers*” PMSE Preprints (ACS) (2001) 84, 74J. Wang and J. R. G. Evans, *Phys. Rev. E* 73, 021501(2006)
- [59] K.Pruess and N.Muller Formation dry-out from CO₂ injection into saline aquifers: 1. Effects of solids precipitation and their mitigation , *Water Resources Research*, Vol. 45, W03402, doi:10.1029/2008WR007101, 2009
- [60] Robinson, R.A., 1945. The vapour pressures of solutions of potassium chloride and sodium chloride. *Trans. of the Roy. Soc. of New Zealand* 75 (2), 203-217.

- [61] Rijniers L.A, Pel. L, Huinink. H.P, Kopinga .K, Salt crystallization as damage mechanism in porous building materials—a nuclear magnetic resonance study, *Magnetic Resonance Imaging* 23 (2005) 273–276.
- [62] Ristenpart.W. D., Kim. P.G, Domingues. C, Wan.J, and Stone. H.A, Influence of Substrate Conductivity on Circulation Reversal in Evaporating Drops, *Phys. Rev, PRL* 99, 234502 (2007)
- [63] Robert D. Deegan James Franck Institute, 5640 South Ellis Avenue, Chicago, Illinois 60637, Pattern formation in drying drops *Phys. Rev. E* 61, 475 (2000).
- [64] Shahidzadeh N., Desarnaud J., Damage in porous media: role of the kinetics of salt (re) crystallization, *EPJ Applied Physics*, 60, 2, 24205, 2012.
- [65] Sghaier N., Prat M., Ben Nasrallah S., On ions transport during drying in a porous medium, *Transport in Porous Media*,62 , 243-274, 2007.
- [66] Sghaier N., Prat M., Effect of on drying kinetics of porous media, *Transport in Porous Media* 80, 441-454, 2009. efflorescence formation
- [67] Scherer, G.W. 2000. Reply to the discussion by S. Chatterji of the paper, "Crystallization in pores". *Cement and Concrete Research* 30, 673-675
- [68] San Martin, F. A., Laurindo, J. B. Segura, L.A., 2011. Pore-Scale Simulation of Drying of a Porous Media Saturated with a Sucrose Solution. *Drying Technology* 29, 873-887.
- [69] Sghaier- Nour, Evaporation en milieu poreux en présence de sel dissous. Influence des films liquides et des conditions de mouillabilité
- [70] Soulié.F, Cherblanc. F, El Youssoufi M.S, C. Saix, Influence of liquid bridges on the mechanical behaviour of polydisperse granular materials,*International Journal for Numerical and Analytical Methods in Geomechanics* 30 (2006) 213–228.
- [71] Shahidzadeh- Noushine Bonn,1 Philippe Vie´,1 Xavier Chateau,1 Jean-Noe´l Roux,1 and Daniel Bonn2(2005) Delayed Fracture in Porous Media *Phys. Rev*
- [72] Shahidzadeh- Noushine Bonn, Salima Rafaï, Daniel Bonn:Evaporating droplets *J. Fluid Mech.* (2006), vol. 549, pp. 307–313
- [73] Shahidzadeh- Noushine Bonn, Salima Rafai, Daniel Bonn, and Gerard Wegdam: Salt Crystallization during Evaporation: Impact of Interfacial Properties, *Langmuir* 2008, 24, 8599-8605
- [74] Shahidzadeh-Bonn, N.; Azouni, A.; Coussot, P. J. *Phys. Effect of wetting properties on the kinetics of drying porous media: Condens. Matter* 2007, 19, 2101–08.
- [75] Scherer, G.W., 2000. Reply to the discussion by S. Chatterji of the paper, "Crystallization in pores". *Cement and Concrete Research* 30, 673-675
- [76] Scherer G.W. Stress from crystallization of salt; *Cem.Concr. Res.*, vol. 34, 1613-1624, 2004
- [77] Sghaier N.,Geoffroy S,Prat M., Eloukabi H., Ben Nasrallah S., Evaporation driven growth of large crystallized salt structures in a porous medium, submitted, 2013.
- [78] Vafai. V, Convective flow and heat transfer in variable-porosity media, *J. of Fluid Mech.* 147, 233 (1984).
- [79] Veran-Tissoires.S, Thèse 2011
- [80] Veran-Tissoires S., Prat M., on the formation of salt efflorescence at the evaporative surface of a porous medium, submitted, 2013.
- [81] Veran-Tissoires, S., Marcoux, M., Prat, M. Discrete salt crystallization at the surface of a porous medium,. *Phys. Rev. Letters* 108, 054502. (2012a)
- [82] Veran-Tissoires, S., Marcoux, M., Prat, M.,Salt crystallization at the surface of a heterogeneous porous medium, *Europhysics. Letters* 98, 34005. (2012b)

- [83] Veran-Tissoires. S, Geoffroy. S, Marcoux. M, Prat. M, Chapter 8 Evaporation and Wicking in Porous Materials: Traditional and Modern Modeling Approaches, Edited by R. Masoodi and K.M.Pillai, CRC Press, Taylor & Francis 2012c.
- [84] Veran-Tissoires and Prat, 2013 JFM
- [85] Van Brakel, J., 1980. Mass transfer in convective drying, in: A.S. Mujumdar (Ed.), *Advances in Drying*, Hemisphere, New York, pp. 217-267.
- [86] Van Genuchten MT. 1980 A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Sci Soc Am J.*, 44,892–898.
- [87] Whitaker, S., 1999. *The method of volume averaging*, Kluwer Academics Publishers, Dordrecht, the Netherlands.
- [88] Yiotis, A.G., Boudouvis, A.G., Stubos, A.K., Tsimpanogiannis, I.N., Yortsos, Y.C., 2004. The effect of liquid films on the drying of porous media. *Aiche J.*, 50 (11), 2721-2737