



HAL
open science

Efflorescence chou-fleur, efflorescence croûte et leur impact sur l'évaporation d'un milieu poreux

Nour Sghaier-Ben Chiekh, Marc Prat, Sassi Ben Nasrallah

► To cite this version:

Nour Sghaier-Ben Chiekh, Marc Prat, Sassi Ben Nasrallah. Efflorescence chou-fleur, efflorescence croûte et leur impact sur l'évaporation d'un milieu poreux. 21e Congrès Français de Mécanique (CFM), Aug 2013, Bordeaux, France. hal-00951078

HAL Id: hal-00951078

<https://hal.science/hal-00951078>

Submitted on 24 Feb 2014

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.



Open Archive TOULOUSE Archive Ouverte (OATAO)

OATAO is an open access repository that collects the work of Toulouse researchers and makes it freely available over the web where possible.

This is an author-deposited version published in : <http://oatao.univ-toulouse.fr/>
Eprints ID : 11029

To cite this version : Sghaier-Ben Chiekh, Nour and Prat, Marc and Ben Nasrallah, Sassi Efflorescence chou-fleur, efflorescence croûte et leur impact sur l'évaporation d'un milieu poreux. (2013) In: 21e Congrès Français de Mécanique (CFM), 26 August 2013 - 30 August 2013 (Bordeaux, France).

Any correspondence concerning this service should be sent to the repository administrator: staff-oatao@listes-diff.inp-toulouse.fr

Efflorescence chou-fleur, efflorescence croûte et leur impact sur l'évaporation d'un milieu poreux

N. SGHAIER^a, M. PRAT^{b,c}, S. BEN NASRALLAH^a

a. Laboratoire d'Etudes des Systèmes Thermiques et Energétiques de Monastir, Ecole nationale d'Ingénieurs de Monastir, 5000 MONASTIR, TUNISIA

b. INPT, UPS, IMFT (Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse), Université de Toulouse, Allée Camille Soula, F-31400 TOULOUSE, FRANCE

c. CNRS, IMFT, F-31400 TOULOUSE, FRANCE

Résumé :

L'évaporation à partir d'un milieu poreux contenant initialement une solution saline aqueuse est une situation riche en problèmes ouverts étant donné la complexité des couplages entre évaporation, transport des ions et cristallisation. Nous passons en revue quelques avancées récentes qui permettent une meilleure compréhension des phénomènes. Ainsi sont discutés les facteurs affectant la localisation des efflorescences à la surface d'un milieu poreux, l'impact de la nature poreuse de l'efflorescence, et la typologie des efflorescences. Deux types d'efflorescence sont distingués : chou-fleur et croûte, dont l'impact sur la l'évaporation est radicalement différent. Les facteurs conduisant à chacun de ces deux types sont discutés.

Abstract :

Evaporation from a porous medium containing a salt aqueous solution is a situation rich in open problems. This is due to the complexity of the interplay between evaporation, ions transport and crystallisation. We propose an overview of recent advances allowing a better understanding of involved processes. We notably discuss the factors controlling the localization of efflorescence at the porous medium surface, the impact of efflorescence porous nature and the typology of efflorescence. Two mains types of efflorescence are identified: cauliflower and crusty, leading to dramatically different impact on evaporation. The factors leading to each type of efflorescence are discussed.

Mots clefs : Evaporation, milieux poreux, cristallisation, efflorescence

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). 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. L'objectif de l'article est d'illustrer ces différents couplages à partir d'expériences simples de séchage. Nous pensons en effet qu'il est essentiel de développer un bien 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 l'article est de donner un aperçu des principaux résultats et d'indiquer aussi quelques questions en cours d'étude. Les résultats discutés ont

été obtenus avec du chlorure de sodium, sel que l'on peut considérer comme simple car sa forme cristalline est anhydre dans les conditions usuelles de température.

2 Efflorescence / subflorescence

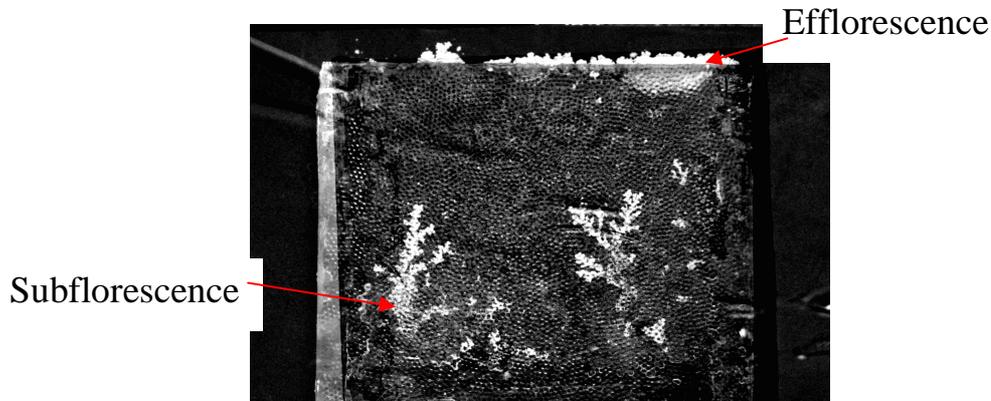


FIG. 1 – Efflorescence et subflorescence dans un milieu poreux modèle [1]. On désigne par subflorescence une structure de sel cristallisé se formant à l'intérieur du milieu poreux tandis qu'une efflorescence est du sel cristallisé se formant à la surface du milieu poreux.

Le sel cristallise quand la concentration du sel en solution atteint une valeur suffisante, noté ici C_c . Suivant les conditions, cette concentration de cristallisation peut être atteinte à la surface du milieu poreux, ce qui donne naissance à la formation d'efflorescence ou au contraire à l'intérieur du milieu poreux, ce qui conduit à la formation de subflorescence, cf. figure 1. 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, [2-4].

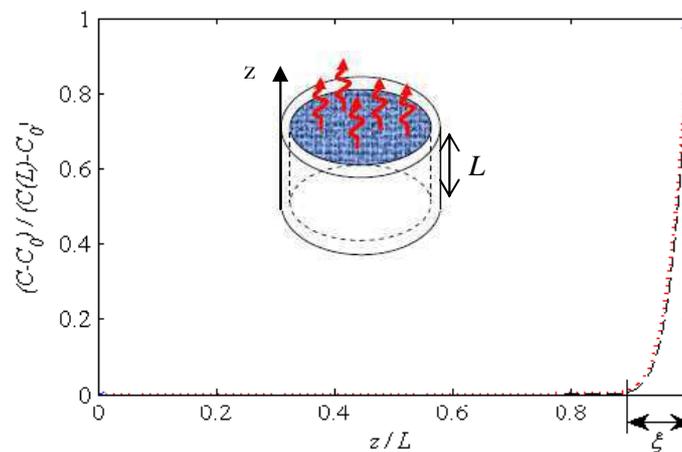


FIG. 2 – Zone de gradient ou « région du pic ». Evolution typique de la concentration en sel le long de l'échantillon. Dans les situations étudiées, la distribution des ions au cours de l'évaporation est caractérisée par l'existence d'une zone de forts gradients de concentration adjacente à la surface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

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).

La concentration C_c 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 $\sigma = C_c / C_{sat}$.

La caractérisation de la supersaturation reste un sujet ouvert. Des expériences en tube capillaire, [5-6], indiquent de 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 [7] 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 $[C_{sat}, C_c]$. La solution retenue jusqu'à présent, voir par exemple [7], qui consiste à extrapoler les relations connues pour la gamme $[0, C_{sat}]$ dans la gamme $[C_{sat}, C_c]$ 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. Elle peut par exemple démarrer à la périphérie de la surface de l'échantillon [4], [7], [8] ou au contraire au centre de cette surface [9]. Pour comprendre où va se former l'efflorescence, l'idée est de s'intéresser à la localisation des maxima en concentration en sel dissout à la surface puisque la cristallisation doit démarrer dans des lieux où la concentration de cristallisation C_c est atteinte. Il faut d'abord réaliser que le champ de concentration en sel dissout 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,

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

où \mathbf{U} est la vitesse interstitielle moyenne, ε la porosité, S la saturation, D_s^* le coefficient de diffusion effectif et ρ_ℓ 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, $U_{ref} \approx j / \varepsilon / \rho_\ell$ où j est le flux d'évaporation moyen à la surface, cf. [2-3] 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 entraînent 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 [9] et [10] 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 [4], [7] et [8] est essentiellement due à des flux d'évaporation plus forts en périphérie, comme dans le classique problème de la tâche de café [11], les vitesses induites sous la surface étant directement proportionnelles aux flux. La formation au centre de la surface rapportée dans [9] 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 $\propto L/2l_c$ ($\propto (L/2l_c)^2$ 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, voir [10] pour plus de détails.

4 Efflorescence chou-fleur – efflorescence croûte



a) b)
FIG.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 [4] pour analyser des expériences de séchage est de distinguer seulement deux types d'efflorescence : chou-fleur (figure 3a) ou croûte (figure 3b). 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 [4], [11] 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 [4], voir §6 ci-dessous, mais il est clair que la typologie est plus riche, e.g. [11].

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

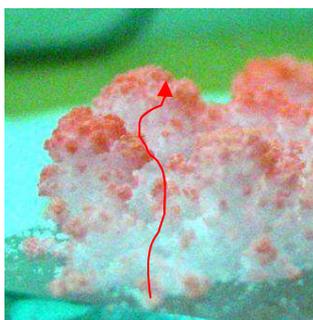


FIG. 4 - L'efflorescence chou-fleur est poreuse. Une solution aqueuse colorée mise en contact avec de l'efflorescence sèche est aussitôt pompée par capillarité jusqu'au sommet de l'efflorescence où les flux d'évaporation plus élevée induisent un dépôt préférentiel du colorant.

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 [13]. 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 [12] 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 [14]. 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 [8]. 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 délogées de la surface entre les efflorescences.

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

Comme cela est discuté plus en détails dans [4], 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.

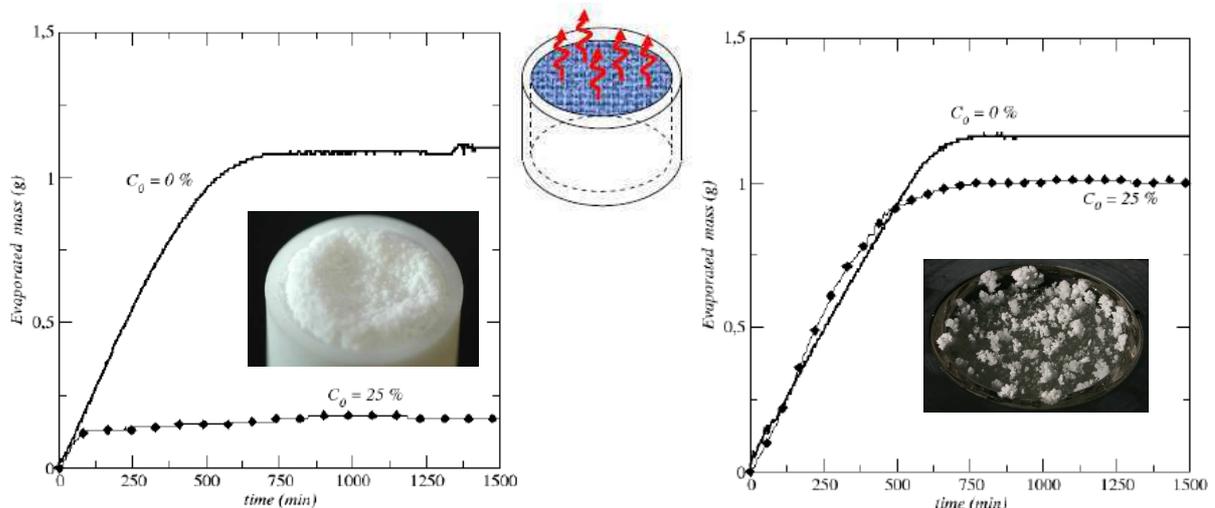


FIG. 5 - Evolution de la masse d'eau perdue par évaporation lors du séchage d'un empilement aléatoire de billes contenu dans un cylindre de 2 cm de diamètre et de 1 cm de profondeur. Comparaison entre le cas de l'eau pure ($C_0 = 0\%$) et le cas d'une solution de NaCl presque saturée initialement ($C_0 = 25\% \approx 0.95 C_{sat}$). 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.

7 Conclusion

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 [15] 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 promécaniques importants.

References

- [1] Eloukabi H., Sghaier N., Prat M., Ben Nassrallah S. Drying experiments in a hydrophobic model porous medium in the presence of a dissolved salt, *Chem. Eng. Technol.*, 34 (7), 1085-1094, 2011.
- [2] Huinink, H.P., Pel L., Michels M.A.J., How ions distribute in a drying porous medium: A simple model, *Physics of fluids*, 14, 4, 1389-1395, 2002.
- [3] Sghaier N., Prat M., Ben Nasrallah S., On ions transport during drying in a porous medium, *Transport in Porous Media*, 62, 243-274, 2007.
- [4] Eloukabi H., Sghaier N., Ben Nasrallah S., Prat M., 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, 2013.
- [5] N. Shahidzadeh N., Desarnaud J., Damage in porous media: role of the kinetics of salt (re) crystallization, *EPJ Applied Physics*, 60, 2, 24205, 2012.
- [6] Naillon A., Stage Master M2, INSA Toulouse, 2013.
- [7] Hidri F., Sghaier N., Eloukabi H., Prat M., Ben Nasrallah S., Porous medium coffee ring effect and other factors affecting the first crystallization time of sodium chloride at the surface of a drying porous medium, submitted, 2013.
- [8] Veran-Tissoires S., Marcoux M., Prat M., Discrete salt crystallization at the surface of a porous medium, *Phys. Rev. Letters* 108, 054502, 2012.
- [9] Veran-Tissoires S., Marcoux M., Prat M., Salt crystallization at the surface of a heterogeneous porous medium, *Europhysics. Letters*, 98, 34005, 2012.
- [10] 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.
- [11] Deegan R.D., Bakajin O., Dupont T.F., Huber G., Nagel S.R., Witten T.A., Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops, *Nature* 389, 827, 1997.
- [12] Veran-Tissoires S., Prat M., On the formation of salt efflorescence at the evaporative surface of a porous medium, submitted, 2013.
- [13] Sghaier N., Prat M., Effect of efflorescence formation on drying kinetics of porous media, *Transport in Porous Media* 80, 441-454, 2009.
- [14] Nachshon U., Shahraeni 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, W12519, 2011.
- [15] 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.