WETTABILITY QUANTIFICATION IN RESERVOIR ROCKS USING TRACERS

DEEPSHIKHA SINGH

DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI

DECEMBER 2023

WETTABILITY QUANTIFICATION IN RESERVOIR ROCKS USING TRACERS

by

DEEPSHIKHA SINGH

Department of Chemical Engineering

Submitted

in fulfilment of the requirements of the degree of Doctor of Philosophy

to the

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI

DECEMBER 2023

Dedicated to my family ...

"Success is the result of perfection, hard work, learning from failure, loyalty, and persistence".

Colin Powell

Certificate

This is to certify that the thesis entitled **"Wettability Quantification in Reservoir Rocks Using Tracers"**, submitted by **Deepshikha Singh** to the Indian Institute of Technology Delhi, for the award of the degree of **Doctor of Philosophy**, is a bonafide record of original research work carried out by her under our supervision in conformity with rules and regulations of the institute.

The results contained in this thesis have not been submitted in part or in full to any other University or Institute for the award of any degree or diploma to the best of our knowledge.

Prof. Jyoti Phirani
Associate Professor
Department of Chemical Engineering
Indian Institute of Technology Delhi.
New Delhi,110016, India

Prof. Shantanu Roy
Institute Chair Professor
Professor, Department of Chemical Engineering
Indian Institute of Technology Delhi.
New Delhi,110016, India

Acknowledgements

I would like to give credit for this work to everyone who has stood by me and constantly inspired me throughout my PhD. Everything that I have achieved is because of their immense support and encouragement. First and foremost, I would like to express my deepest gratitude to my guide and mentor, **Prof. Jyoti Phirani**. Her constant motivation, persistent and patient teachings and expertise have facilitated this work immensely. I am grateful to her for her creative thoughts and the outstanding academic freedom I was offered during this work. I firmly believe that the work ethic, discipline, and focused approach I have learnt from her will keep inspiring me throughout my career.

I am thankful to my co-supervisor, **Prof. S. Roy**, for the invaluable input in this work. His knowledge, resourcefulness and critical reviews have greatly helped me in this work. I am thankful to my research review committee members **Prof. K. K. Pant, Prof. Vikram Singh** and **Prof. S. S. Bahga**, for their timely and invaluable inputs in this work. Their knowledge, resourcefulness and critical reviews have greatly helped me in this work. The suggestions from the committee members during the research seminars have helped me to explore and improve my work.

I am very thankful to the Department of Chemical Engineering, Indian Institute of Technology Delhi, for conveniently providing the lab space and facilities to carry on my work. I am also thankful to the Indian Institute of Technology Delhi for providing me with the opportunity to learn, grow and nurture me in all aspects of life. I want to thank my friend, **Mr. Sunil Kumar**, who taught me to work on latex, and for his care and support at all times during my stay at IIT Delhi. I am grateful to my lab mates **Dr. Shabina Asraf, Dr. Neelam Choudhary, Akshit Agrawal, Sombir Pannu** and **Mansi** for supporting me professionally and emotionally at all times during my stay at IIT Delhi.

My heartfelt gratitude to my friends **Anubha, Rucha, Shalaka, Akshata, Marvi, Ashna, Halima,** and **Sufiya** for all the encouragement and support throughout my Ph D. Last but not least, my deepest gratitude to my family for constantly encouraging me and believing in my capabilities. I am thankful to my parents, **Shri Shyam Bali Singh** and **Shrimati Geeta Singh**, for nurturing and supporting me in all my choices. I am indebtedly grateful to **my siblings**. I am thankful to my brother and sister-in-law, **Dr.**

Himanshu Singh and **Mrs. Priyanka Singh**, who have been the backbone of my knowledge, care, love and joy in my life. I am thankful to my father-in-law **Shri Raghubansh Narayan Singh**, and mother-in-law, **Shrimati Sunayana Devi Singh**, for nurturing and supporting me in all my choices. My heartfelt thanks to my brother-in-law and sister-in-law, **Mr. Manish Singh** and **Mrs. Katyayani Singh**. I am very thankful to my dear husband, **Mr. R. P. Singh**, for his care, love, support and understanding in nurturing me in all aspects. He is the one who always supported me in my aims and encouraged me to follow my dreams. At last, I am incredibly thankful to my God lord, **Vishnu**, who is always with me in all situations and made me the kind of person that I am.

Deepshikha Singh

Abstract

Wettability is one of the constitutive properties that define a solid surface preference to contact one liquid over another (for instance, the flow of liquids through the capillaries of a rock). Wettability controls the liquid flow characteristics by controlling the capillary pressure in a porous medium during multiphase flow. Wettability and its alteration are crucial across a wide spectrum of natural and industrial applications. These encompass distinct classes of enhanced oil recovery (EOR) methods, namely chemical EOR and Improved Oil Recovery (IOR), along with groundwater remediation, wicks within loop heat pipes, high-performance lithium-ion batteries, CO_2 sequestration, particle coating, advanced printing techniques, catalyst behaviour within packed bed reactors, the textile industry, paper-based microfluidic devices, and membrane distillation. In oil reservoirs, wettability is a crucial parameter for the sediments, significantly impacting the economics of oil production. Depending on the application, a hydrophobic or hydrophilic surface is preferred for a particular application. Therefore, quantifying a porous medium's wettability is essential.

Wettability characterization in porous media presents unique challenges due to surface heterogeneity, limited visual access to the porous structure, and the computational complexity of large-scale micro-imaging. Recognizing the monotonous relationship between liquid-solid interfacial area and contact angle, measuring and correlating liquid-solid interfacial area with liquid saturation holds the potential for real-time wettability quantification at the Darcy scale. However, the influence of flow conditions, grain size, and saturation path on liquid-solid interfacial area remains unknown. This dissertation introduces a novel method to measure liquid-solid interfacial area during multiphase flow within porous media, with a specific focus on its implications for wettability.

In the initial part of the thesis, we experimentally investigate the two-tracer method to quantify liquid-solid interfacial area in multiphase flow scenarios across a smooth porous medium surface. Our findings consistently show that the liquid-solid contact area increases as saturation levels rise. Notably, when comparing oil and water at the same residual phase saturation, oil exhibits less contact with the glass bead surface, attributed to the water-wet nature of the beads.

In the second part of the thesis, we extend our exploration to three distinct wetting states: water-wet, oil-wet, and mixed-wet, under various saturation and flow conditions. Our

observations revealed intriguing trends. In scenarios where oil is the remaining phase and only water flowed through the porous medium, we noted a consistent increase in solid-water interfacial area with rising water saturation. This phenomenon held true for both water-wet and mixed-wet conditions. However, in the case of an oil-wet porous medium, a remarkable reversal occurred as water saturation increased the water-solid interfacial area diminished. This behaviour is attributed to the dynamic rearrangement of oil and water at higher water flow rates. In the oil-wet scenario, increasing the water flow rate increases the capillary number; consequently, the capillary number introduces instability, leading to finger-like fronts. This instability, in turn, reduces the fraction of oil displaced from the pores. When both oil and water coexisted and flowed through the medium, we observed a consistent trend across all wettability cases: the solid-water interfacial area increased alongside water saturation. Furthermore, this trend was accentuated as water wettability increased, aligning with our expectations.

Further, in the third part of the thesis, the two-tracer method has been explored in a natural porous medium to quantify the liquid-solid contact area during the multiphase flow conditions and consider the different parameters that can affect the measured liquid-solid interfacial area. Flow experiments are performed at different wetting phase saturations and flow conditions, i.e. (a) when the organic phase is at residual saturation and (b) when both the organic and the aqueous phases are moving. When the organic phase is at the residual saturation for a water-wet porous medium, it is observed that increasing the flow rate does not change the residual saturation significantly. However, the measured contact area of the aqueous phase with the porous solid increases with an increase in the water flow rate. This is because of the increased capillary number and the corner flow phenomenon in the porous medium. Further, the effect of various parameters, i.e., grain sizes, gravity, surface morphology and flow process, is considered that can affect the measured liquid-solid interfacial area at different flow conditions and different saturations.

Overall, this analysis reveals the parameters that affect the liquid-solid contact area during two-phase flow in a porous medium. Increasing the flow rate does not increase the flowing phase saturations at a residual oil saturation. However, increasing the liquid flow rate increases the liquid-solid interfacial area during the multiphase flow in a porous medium. The presented work provides a strong option for finding a link between pore-scale wettability and Darcy scale wettability.

सारांश

वेटेबिलिटी एक ठोस सतह की परिभाषा करने वाली संवैधानिक गुणों में से एक गुण है जो एक तरल को दूसरे तरल के साथ संपर्क करने की प्राथमिकता को परिभाषित करता है (उदाहरण के लिए, चट्टान की केशिकाओं के माध्यम से तरल पदार्थ का प्रवाह)। वेटेबिलिटी मल्टीफ़ेज़ प्रवाह के दौरान छिद्रपूर्ण माध्यम में केशिका दबाव को नियंत्रित करके तरल प्रवाह विशेषताओं को नियंत्रित करती है। प्राकृतिक और औद्योगिक अनुप्रयोगों के व्यापक स्पेक्ट्रम में वेटेबिलिटी और इसका परिवर्तन महत्वपूर्ण है। इनमें उन्नत तेल पुनर्प्राप्ति (ईओआर) विधियों की अलग-अलग श्रेणियां शामिल हैं, अर्थात् रासायनिक ईओआर और बेहतर तेल पुनर्प्राप्ति (आईओआर), साथ ही भूजल उपचार, लूप हीट पाइप के भीतर विक्स, उच्च प्रदर्शन लिथियम-आयन बैटरी, CO_2 पृथक्करण, कण कोटिंग, उन्नत मुद्रण तकनीक, पैक्ड बेड रिएक्टरों के भीतर उत्प्रेरक व्यवहार, कपड़ा उद्योग, कागज-आधारित माइक्रोफ्लुइडिक उपकरण और झिल्ली आसवन। तेल भंडारों में, तलछट के लिए वेटेबिलिटी एक महत्वपूर्ण पैरामीटर है, जो तेल उत्पादन की अर्थव्यवस्था को महत्वपूर्ण रूप से प्रभावित करता है। अनुप्रयोग के आधार पर, किसी विशेष अनुप्रयोग के लिए हाइड्रोफोबिक या हाइड्रोफिलिक सतह को प्राथमिकता दी जाती है। इसलिए, झरझरा माध्यम की अस्थिरता को मापना आवश्यक है।

झरझरा मीडिया में वेटेबिलिटी लक्षण वर्णन सतह की विविधता, झरझरा संरचना तक सीमित दृश्य पहुंच और बड़े पैमाने पर सूक्ष्म-इमेजिंग की कम्प्यूटेशनल जटिलता के कारण अद्वितीय चुनौतियां प्रस्तुत करता है। तरल-ठोस इंटरफेशियल क्षेत्र और संपर्क कोण के बीच नीरस संबंध को पहचानते हुए, तरल-ठोस इंटरफेशियल क्षेत्र को तरल संतृप्ति के साथ मापने और सहसंबंधित करने से डार्सी पैमाने पर वास्तविक समय वेटेबिलिटी मात्रा का ठहराव की संभावना होती है। हालाँकि, तरल-ठोस इंटरफेसियल क्षेत्र पर प्रवाह की स्थिति, अनाज के आकार और संतृप्ति पथ का प्रभाव अज्ञात रहता है। यह शोध प्रबंध झरझरा मीडिया के भीतर मल्टीफ़ेज़ प्रवाह के दौरान तरल-ठोस इंटरफेशियल क्षेत्र को मापने के लिए एक नई विधि प्रस्तुत करता है, इसमें वेटेबिलिटी के परिणामों पर विशेष ध्यान केंद्रित है।

थीसिस के प्रारंभिक भाग में, हम प्रयोगात्मक रूप से एक चिकनी छिद्रपूर्ण माध्यम सतह पर मल्टीफ़ेज़ प्रवाह परिदृश्यों में तरल-ठोस इंटरफेसियल क्षेत्र को मापने के लिए दो-ट्रेसर विधि की जांच करते हैं। हमारे निष्कर्ष लगातार दर्शाते हैं कि जैसे-जैसे संतृप्ति स्तर बढ़ता है, तरल-ठोस संपर्क क्षेत्र बढ़ता है। विशेष रूप से, जब समान अवशिष्ट चरण संतृप्ति पर तेल और पानी की तुलना की जाती है, तो तेल कांच के मनके की सतह के साथ कम संपर्क प्रदर्शित करता है, जिसका कारण मोतियों की पानी-गीली प्रकृति है।

थीसिस के दूसरे भाग में, हम अपनी खोज को विभिन्न संतृप्ति और प्रवाह स्थितियों के तहत तीन अलग-अलग गीलापन स्थितियों तक विस्तारित करते हैं: पानी-गीला, तेल-गीला और मिश्रित-गीला। हमारे अवलोकनों से

दिलचस्प रुझान सामने आए। ऐसे परिदृश्यों में जहां तेल शेष चरण है और छिद्रपूर्ण माध्यम से केवल पानी बहता है, हमने बढ़ती जल संतृप्ति के साथ ठोस-जल इंटरफेसियल क्षेत्र में लगातार वृद्धि देखी है। यह घटना जल-गीली और मिश्रित-गीली दोनों स्थितियों के लिए सही साबित हुई। हालाँकि, तेल-गीले झरझरा माध्यम के मामले में, एक उल्लेखनीय उलटफेर हुआ क्योंकि जल संतृप्ति में वृद्धि हुई और जल-ठोस इंटरफेसियल क्षेत्र कम हो गया। इस व्यवहार को उच्च जल प्रवाह दर पर तेल और पानी की गतिशील पुनर्व्यवस्था के लिए जिम्मेदार ठहराया जाता है। तेल-गीले परिदृश्य में, जल प्रवाह दर बढ़ने से केशिका संख्या बढ़ जाती है; परिणामस्वरूप, केशिका संख्या अस्थिरता का परिचय देती है, जिससे उंगली की तरह के मुख्य उभार बन जाते हैं। यह अस्थिरता, बदले में, छिद्रों से विस्थापित तेल के अंश को कम कर देती है। जब तेल और पानी दोनों सह-अस्तित्व में थे और माध्यम से प्रवाहित हुए, तो हमने सभी वेटेबिलिटी मामलों में एक सुसंगत प्रवृत्ति देखी: जल संतृप्ति के साथ-साथ ठोस-जल इंटरफेसियल क्षेत्र में वृद्धि हुई। इसके अलावा, जैसे-जैसे पानी की घुलनशीलता बढ़ती गई, यह प्रवृत्ति हमारी अपेक्षाओं के अनुरूप बढ़ती गई।

इसके अलावा, थीसिस के तीसरे भाग में, मल्टीफ़ेज़ प्रवाह स्थितियों के दौरान तरल-ठोस संपर्क क्षेत्र को मापने के लिए प्राकृतिक छिद्रपूर्ण माध्यम में दो-ट्रेसर विधि का पता लगाया गया है और विभिन्न मापदंडों पर विचार किया गया है जो मापा तरल ठोस इंटरफेसियल क्षेत्र को प्रभावित कर सकते हैं। प्रवाह प्रयोग अलग-अलग गीला चरण संतृप्ति और प्रवाह स्थितियों पर किए जाते हैं, यानी (ए) जब कार्बनिक चरण अवशिष्ट संतृप्ति पर होता है और (बी) जब कार्बनिक और जलीय दोनों चरण चल रहे होते हैं। जब कार्बनिक चरण जल-गीले झरझरा माध्यम के लिए अवशिष्ट संतृप्ति पर होता है, तो यह देखा जाता है कि प्रवाह दर बढ़ने से अवशिष्ट संतृप्ति में महत्वपूर्ण परिवर्तन नहीं होता है। हालाँकि, झरझरा ठोस के साथ जलीय चरण का मापा संपर्क क्षेत्र जल प्रवाह दर में वृद्धि के साथ बढ़ता है। इसका कारण केशिका संख्या में वृद्धि और छिद्रपूर्ण माध्यम में कोने के प्रवाह की घटना है। इसके अलावा, विभिन्न मापदंडों, यानी, अनाज के आकार, गुरुत्वाकर्षण, सतह आकृति विज्ञान और प्रवाह प्रक्रिया के प्रभाव पर विचार किया जाता है, जो विभिन्न प्रवाह स्थितियों और विभिन्न संतृप्ति पर मापा तरल-ठोस इंटरफेसियल क्षेत्र को प्रभावित कर सकता है।

कुल मिलाकर, यह विश्लेषण उन मापदंडों को प्रकट करता है जो झरझरा माध्यम में दो-चरण प्रवाह के दौरान तरल-ठोस संपर्क क्षेत्र को प्रभावित करते हैं। प्रवाह दर बढ़ाने से अवशिष्ट तेल संतृप्ति पर प्रवाह चरण संतृप्ति में वृद्धि नहीं होती है। हालाँकि, तरल प्रवाह दर बढ़ने से झरझरा माध्यम में मल्टीफ़ेज़ प्रवाह के दौरान तरल-ठोस इंटरफ़ेस क्षेत्र बढ़ जाता है। प्रस्तुत कार्य पोर-स्केल वेटेबिलिटी और डार्सी स्केल वेटेबिलिटी के बीच संबंध खोजने के लिए एक मजबूत विकल्प प्रदान करता है।

Contents

List of Figures

List of Tables

Abbreviations

EOR	Enhanced Oil Recovery
IDB	Iodobenzene
FSS	Fluorescein Sodium Salt
STS	Sodium Thiosulfate
DD	Dodecane
DIW	Deionized water
UV	Ultraviolet
MRT	Mean Residence Time
$E(t)$	Exit age density function
$F(t)$	Cumulative exit age density function
RTD	Residence time distribution
TCMS	Trichloro(methyl)silane
PV	Pore Volume

Symbols

A_b	Absorbance ($dimensionless$)
A_T	Total solid surface area contacted by the liquid (kg)
c	Concentration of solution (mol/m^3)
C_{exit}	Effluent tracer concentration (mol/m^3)
C_T	Injected tracer concentration (mol/m^3)
ϵ	Molar absorptivity ($m^3/(mol.m)$)
$F(t)$	Cumulative exit age density function ($dimensionless$)
K_a	Adsorption partition coefficient (m^3/kg)
l	Optical path length or cuvette length (m)
ϕ	Porosity ($dimensionless$)
Q	Flow rate of the liquid containing the tracer (m^3/s)
q_w	Flow rate of water (m^3/s)
q_o	Flow rate of oil (m^3/s)
ρ_L	Density of the liquid (kg/m^3)
τ_i	Mean residence time of the ideal tracer (s)
τ_a	Mean residence time of the adsorbing tracer (s)
A_w	The glass beads surface area in contact with water (kg)
A_o	The glass beads surface area in contact with oil (kg)
V	Bulk volume of the porous substrate (m^3)
S_o	Saturation of oil ($dimensionless$)
S_w	Saturation of water($dimensionless$)
R	Retardation factor ($dimensionless$)