J. of Korean Oil Chemists' Soc., Vol. 32, No. 3. September, 2015. 497~504 ISSN 1225-9098 (Print) ISSN 2288-1069 (Online) http://dx.doi.org/10.12925/jkocs.2015.32.3.497

베인 레오미터를 이용한 왁스오일의 특성 연구

오경석†

인하공업전문대학 화공환경과 (2015년 8월 7일 접수; 2015년 9월 3일 수정; 2015년 9월 26일 채택)

Characteristic evaluation of waxy oil behavior using vane rheometer

Kyeong-Seok Oh[†]

Department of Chemical and Environmental Technology, Inha Technical College, 100 Inha-ro, Nam-gu, Incheon 402-752, Korea (Received August 7, 2015; Revised September 3, 2015; Accepted September 26, 2015)

요 약: 심해유전개발 중 원유의 흐름보증과 관련하여 하이드레이츠, 아스팔텐, 무기물 침전 등이 주 된 관심분야가 될 수 있으며, 특히 왁스에 대해서도 그 특성을 이해하는 것이 중요하다. 원유흐름 중단 으로 인한 왁스가 젤을 형성하였을 경우에는, 원유의 흐름을 재시작하기 위해서는 높은 압력의 펌프를 가동해야 하는 어려움이 있다. 본 연구에서는 베인 레오미터를 사용하여 왁스 젤의 항복응력 측정을 통 한 왁스 젤의 강도를 측정하고 예측하였다. 또한, 왁스 젤의 강도측정을 통해서 정성적, 정량적인 예측 을 시도하였다.

주제어 : 왁스 젤, 왁스침전온도, 베인 레오미터, 항복응력, 젤 강도 회복

Abstract : Apart from hydrates, asphaltenes, and inorganic minerals, paraffinic waxes are also very important in flow assurance area. Evaluation of wax gel behavior has been important as off-shore oil recovery becomes more popular in oil production. Restart after either planned or emergency shutdown requires pump operation in high pressure since a waxy oil forms troublesome gel. In this paper, vane method is introduced to determine wax gel strength by determining yield stress. Prediction of gel strength are discussed in qualitative and quantitative manners.

Keywords : wax gel, wax precipitation temperature, vane rheometer, yield stress, recovery of gel strength

[†]Corresponding author

⁽E-mail: kyeongseok.oh@inhatc.ac.kr)

1. 서 론

원유에 함유된 파라핀계 왁스(waxes)는 주위의 왁스생성온도(wax 오도가 appearance temperature, WAT) 혹은 왁스침전온도 (wax precipitation temperature, WPT) 보다 낮은 경우 에 침전을 시작한다. 일반적으로 왁스라 함은 선 형의 파라핀 알케인 (C_nH_{2n+2})계의 탄화수소를 말 하며, 주로 탄소의 숫자가 20이상(C20+)의 경우 를 왁스 성분으로 정의하고 있다[1,2], 왁스가 많 이 함유된 오일을 왁스오일(waxy oil)이라 한다. 그렇지만, 이 왁스 물질들은 그 환경에 따라서 적용하거나 관심의 영역이 바뀌기도 한다. 미국의 알래스카주(Trans-Alaska Pipeline System)를 가 로지르는 약 800 km의 원유수송관[3]에서는 겨 울철 추운 기온으로 인한 왁스침전을 고려하기에 C19+까지를 왁스로 보기도 하며[4], 해수 온도가 높은 동남아 해양유전의 경우에는 C22+ 왁스의 거동을 주의 깊게 관찰한다. 또 다른 경우인, 북 해 유전에서는 주위 온도가 4~8°C 온도범위까지 낮아지기에 C20+ 왁스성분이 고려의 대상이 되 기도 한다[2,5]. 그리고, 원유의 왁스는 파라핀계 탄소수가 60이 넘는 경우도 보고되었다[3]. 이렇 게 왁스는 원유 내에 녹아 있다가, 흐르는 원유 의 주위 온도 하강으로 인해 고형의 왁스입자로 침전을 시작하여 유체에 분산되어 흐르다가 결국 에는 수송관 내벽에 점진적으로 침전되어 쌓이게 (침적)된다. 왁스침적은 시간이 흐를수록 관내벽 에 계속해서 침적되며, 결국에는 유체의 관 내부 흐름을 방해하는 원인이 되기도 한다. 유체 흐름 속도를 다시 원활하게 하기 위해서는 주기적으로 관 내벽에 쌓인 왁스를 제거하는 피깅 (pigging) 방법들이 사용된다[6]. 왁스성분은 서서 히 관 내벽에 침전되는 경우 이외에도 또 다른 형태로 원유 수송관 흐름을 방해하는 경우가 있 다. 왁스의 젤화 현상이 그것이다. 왁스로 인한 젤화는 12시간에서 3일 이내의 짧은 상황에서도 일어날 수 있다[7-9]. 대륙붕(offshore)에서 수송 관 내부에서 왁스로 인한 젤화가 일어날 경우, 수 km에서 수십 km에 이르는 수송관이 막히게 된다. 이때에는 피깅이 아닌 큰 압력의 펌프를 가동해서 원유의 흐름 재시작(restart)을 해야 한 다[7-9]. 실제로 북해 유전에서 젤화가 진행되어 흐름 재시작의 실패로 버려지는 수송관이 생겼으 며, 경제적으로도 큰 손실을 가져온 적도 있었다 [9]. 젤화 현상은 왁스성분이 약 2 wt.% 정도로

적은 량에서도 발생된다[9]. 원유 수송관의 흐름 중단은 미리 계획이 되었건 혹은 예상치 못한 중 단이었건, 두 경우 모두 주위의 온도 하강에 의 한 젤화로 일어난다. 흐름 재시작을 위한 펌프압 력은 과다하게 계산된다는 의견이 많음에도 일반 적으로 아래의 식을 통해 계산한다[7,8].

$$\Delta P = \frac{4\tau L}{D} \qquad \text{(Eq.1)}$$

여기서, *ΔP*는 펌프의 압력, *r*는 항복응력(yield stress), *L*은 수송관의 길이, 그리고 *D*는 수송관 의 내부 지름을 나타낸다. 왁스에 대한 관심은 원유개발 분야 중에서 한 분야인, 흐름 보증 (flow assurance)에서 많이 다룬다. 흐름 보증과 관련하여는, 왁스 이외에도 아스팔텐, 하이드레이 트 그리고 무기물질 등에 의한 연구들이 많이 나 와 있다[6].

우선, 왁스의 물성을 측정하기 위해서는 WAT (혹은 WPT)를 측정하는 것이 중요하다. 대표적 인 측정 방법 중에 ASTM D2500[10]이 있다. 측정하고자 하는 시료를 담은 유리시험관을 주위 온도가 일정하게 유지되는(주로 0°C) 작은 항아 리(iar) 형태의 용기에 담고. 시간에 따라 유리시 험관 중앙에 설치한 온도계를 통해 내부 시료의 온도측정과 동시에 시료의 투명도를 함께 측정한 다. 디젤 혹은 합성원유 등은 시료가 투명하기에 ASTM D2500 방법에 의해서 측정이 쉽다. 유리 시험관 주위의 온도가 낮음으로 인한 왁스 성분 의 고형화가 진행되면, 유리시험관 아래 부분의 투명도가 급격히 감소된다. 육안으로도 확인이 되 는 왁스침전이 시작되는 온도를 운점(cloud point)이라고 한다. 여기서 운점은 WAT (혹은 WPT)와 바꾸어 사용될 수 있다. 그러나, 원유의 경우에는 시료가 투명하지 않기에 육안으로 운점 을 측정하기가 매우 어렵다. 따라서, 원유 시료와 같이 투명도를 육안으로 식별하기 어려운 시료는 기기장비를 활용하여 WAT 값을 구하게 된다. WAT의 측정 장비로는 시차주사열량분석기 (differential scanning calorimeter, DSC)[2,11], FTIR[12,13], near-infrared spectroscopy (NIR) 14]을 통해서 측정된다. 두 번째, 왁스오일 물성 을 위해서 유동점 (pour point)을 측정하는 것이 있다. 대표적으로 알려진 표준 방법으로는 ASTM D97[10]을 들 수 있다. ASTM D97도 ASTM D2500 측정방법과 동일하게 작은 항아리 형태의 용기에 시료가 담긴 유리시험관을 넣고, 온도 하강에 따른 유체 시료의 유동성을 육안으 로 확인하는 방법이다. 용기에서 빼낸 유리시험관 을 수평으로 들어 약 5초간 굳어진 상태에서 흐 름이 없을 때의 온도를 기준으로 시료의 종류에 따라서 1~3°C 높은 온도를 유동점으로 정의한다 [10]. 이 방법은 측정과정 중에 계속해서 시료를 움직이게 되며, 이는 다르게 표현하면 전단 (shear)이 시료에 작용하게 되므로 정확한 측정을 위해서는 많은 주의를 기울어야 한다. 또한, 같은 시료에 대해서 여러 번의 측정을 통해서 유동점 을 예측하게 되어 오차를 줄일 수 있다. 그 밖에. 유동점과 유사하지만 다른 특성화 온도로 젤화점 (gel point) 측정법이 있다[15]. 경우에 따라서는 젤화점과 유동점을 같은 개념으로 이해하는 경우 도 있으나, 엄밀하게는 다르다. 그 이유는, 유체 의 열 이력(thermal history)과 기계적 이력 (mechanical history)이 측정시 많은 영향을 주는 것으로 알려져 있기 때문이다[1,16]. 주로 사용되 는 진동 레오미터(oscillation rheometer)를 사용 할 경우, 젤화점 측정시에는 지속적인 기계적 이 력이 시료에 전달되기에 정확한 유동점(pour point)에 대한 측정이라고 보기 어려운 점이 있기 때문이다[1.16]. 그림 1에 왁스와 유체 흐름 재시 작(restart)과 관련된 물성들을 x축에 온도에 따라 나타내었다. 그림 1에는 유동점과 젤화점 그리고 항복응력(yield stress)이 함께 표시되어 있다. 유 체가 갖는 물성 중에 유동점을 갖는다면, 이는 유체내의 왁스량이 전체 유체 중량의 2wt.% 이 상이어야 한다고 알려져 있다[9]. 그림 1에서 왁 스오일의 특성을 간단히 설명하면, 왁스는 WAT 에서 침전이 시작되며, 온도②에서 젤이 형성된 다. 온도①에서는 왁스침전이 시작되지만, 유체는 흐름을 유지한다. 유체흐름이 정지된 상태에서, 젤이 만들어진 온도②이하부터는 펌프를 이용한 흐름 재시작(restart)을 하지 않는다면 그대로 젤 이 굳어져 있기에 유체흐름이 정지된 상태가 지 속된다고 할 수 있다. 유체가 흐름을 다시 시작 하려면, 항복(vield)구간을 넘어서는 펌프압력이 요구된다(Eq.1 참조). 주위의 온도가 온도③에서 더 낮은 온도④로 낮아지면, 젤의 강도는 더욱 증가된다. 즉 온도④에서 항복응력(yield stress)값 은 ③온도에서의 항복응력 값보다 높은 값을 갖 게 된다.

본 연구에서는, 왁스량이 많은 왁스오일에 대 한 물성연구들에 대해서 소개하였다. 왁스오일이 가진 젤화에 따른 젤의 강도는 베인 레오미터 (vane rheometer)를 통해서 측정하였다. 베인 (vane) 회전으로 인한 파괴된 젤 구조가 어느 정도 다시 회복될 수 있는지에 대한 평가를 시도 하였다. 젤 강도 회복을 확인하기 위해서, 온도프 로그램을 통해서 측정했던 젤화 온도이하로 추가 냉각하여 젤의 강도를 측정하였다. 또한, 왁스오 일에 포함된 왁스의 정량 및 정성적인 차이로 인 한 왁스젤의 응력 예측을 시도하였다.



Fig. 1. Conceptual diagram to compare the characteristic properties of waxy oil.

2. 본 론

2.1. 모델오일 제조

석유 유전에서 생산된 원유를 직접 사용하기에 는 주의가 필요하다. 특히, 왁스가 포함된 원유의 경우에는 시료를 다른 용기로 옮길 경우, 원유가 담긴 용기내벽에 왁스가 침전되지 않도록 먼저 WAT 온도 이상으로 온도를 올리고 유지하여야 한다. 열 이력(thermal history)을 제거하기 위하 여 알고 있는 WAT 보다 10~15°C 이상까지 올 린다[1,16]. 열 이력을 없애기 위해 원유를 가열 한다면 원유내 휘발성이 있는 유분이 증발로 사 라지는 경우도 발생할 수 있다. 이 경우에는 왁 스오일의 항복응력 값이 과장되게 나타날 수도 있다. 또한, 원유 내에 왁스가 많이 함유된 경우 에는 레오미터로 측정할 수 있는 범위를 넘어서 는 경우가 있다. 일반적으로, 모델오일을 사용할 경우에는 왁스량을 미리 알고 있기에 예측값을 쉽게 구할 수 있다. 주로 사용하는 왁스량은 3~10 wt.%를 많이 사용한다[16,17]. 논문에 소 개되는 모델오일들은 왁스를 액상의 오일 (Mineral oil 혹은 kerosene 이 혼합된 mineral 4 오경석

oil)에 녹여서 제조하였다[18]. 그림 2는 논문에 소개되었던 3가지 왁스들의 탄소수 분포를 고온 가스크로마토그래피(high temperature gas chromatography)로 측정한 결과이다. Wax-1 은 정유공장에서 나오는 저압증류잔사유(Low vacuum gas oil)이며[18], Wax-2 는 상업용 왁 스(Chevron)[1], 그리고 Wax-3은 종류가 다른 상업용 왁스(ExxonMobil M140) [19] 제품의 탄 소수 분포를 비교하여 나타내었다.



Fig. 2. Carbon number distribution data of three different waxes that used in literature.

2.2. 베인 레오미터(Vane Rheometer)

본 논문에서는 Brookfield RVDV-II+를 사용 하였다. 사용된 레오미터는 점도를 주로 측정하는 데 널리 사용된다. 원추(cone) 대신 베인(vane)을 달고 토크(torque)를 측정하였다. 베인(vane) 측 정법의 장점으로는 원추-평판형(cone-plate)에 비교한다면, 측정값의 편차를 줄일 수 있다는 장 점이 있다. 또한, ASTM D90에서 제안한 시료를 담는 유리시험관과 동일한 부피에서 측정을 하여 pour point 측정과 비교할 수 있다는 장점이 있 다[1]. 에멀젼 시료에 대해서는 주의할 점이 있 다. 온도를 저온으로 하여 항복응력을 측정한 다 음, 열 이력을 제거하려는 목적으로 시료의 온도 를 다시 올릴 경우 에멀젼의 분산 상태가 깨져 친수성 부분과 소수성 부분이 서로 나누어지는 현상이 나타난다[17]. 따라서 1회 측정 후 새로 제조된 안정한 상태의 에멀젼 시료를 가지고 측 정해야 한다. 이 경우 WAT 온도 이상에서 새 로운 시료로 교체하여 다시 온도프로그램을 통해 온도를 정하고, 그 온도에서 토크(torque, T_{max})값 을 측정하면 된다. 원추-평판형과 비교하여, 베인

레오미터는 재현성이 뛰어나다. 그 이유는 측정에 사용된 시료의 양이 많기 때문으로 볼 수 있으 며, 실제로도 같은 온도조건에서 항복응력 값에 대해 5% 이내의 편차로 안정적이라 할 수 있다. 베인 레오미터를 사용하여 측정하는 항복응력은 아래의 식을 통해서 구한다[19,20].

$$\tau_y = T_{\max}[\frac{\pi}{2} \bullet d^3 \bullet (\frac{H}{d} + \frac{1}{3})]^{-1}$$
 (Eq.2)



Fig. 3. Dimensions of vane fixture and measuring container.

여기서, ry는 항복응력, d와 H 는 vane 의 지 름과 높이를 나타낸다. 그림 3은 베인(vane)의 크기와 시료를 담는 용기의 크기를 나타낸 모식 도이다. 시료를 담는 용기의 내부지름이 30mm 였으며, 베인이 충분히 잠길 수 있는 깊이인 52mm 높이까지 시료를 채워 사용하였다. 사용된 베인(vane)은 2종류를 사용하였으며, 지름과 높이 가 12.7mm x 25.3mm 인 v73과 8.026mm x 16.053mm 인 v75를 시용하였다. 또한, 베인 레 오미터의 토크값이 기기 측정범위인 100%를 넘 어가는 경우에는, 베인을 50%만 시료에 잠기게 하여 측정하였다. 이때는 토크 측정값의 2배인 200%까지 환산하여 토크값을 구하였다.

3. 결과 및 토의

그림 4는 온도 프로그램에 의해서 조절된 특정 온도에서 측정된 항복응력의 변화를 나타내었다. 그림 4(a)는 원추-평판법으로 항복응력을 측정할 경우에 많이 사용되는 방법을 나타낸 그림이다. 원추-평판법에서 측정한 전단속도에 의한 전단응



Fig. 4. Comparison of yield stress determinations between cone-plate system and vane system.

력값을 그래프로 그린 후, 선형으로 y축절편의 전단응력을 내삽을 통해서 항복응력 값으로 정하 는 개념도를 나타내었다. 그림4(b) 에서는 베인 레오미터에서 측정되는 토크값의 전형적인 형태 를 나타내었다. 베인의 회전으로 인하여 토크는 증가하게 된다. 증가하는 토크값의 최대치를 *T_{max}* 로 구하며, 이 값은 (Eq.2)를 통해서 항복응력 값 을 계산할 수 있다[19,20]. 젤 구조가 베인의 회 전에 의해서 파괴된 후에는 토크값이 작은 값으 로 측정됨을 알 수 있다.

그림 5에서는 다양한 온도에서 베인으로 측정 한 토크 값의 결과를 나타내었다. 사용된 모델오 일은 mineral oil(Superla-35) 과 kerosene 을 3:1 v/v의 비율로 혼합한 액상의 용액에 왁스인 Wax-1 을 10wt.% 혼합하여 제조한 시료이다 [18]. 토크값이 200%까지 나타난 이유는 앞서서 설명하였듯이 사용한 베인을 시료에 절반만 잠기 게 한 상태에서 측정하였기 때문이다. 온도가 6.5°C에서는 매우 작은 값의 항복응력 값을 가진 다. 여기서, 시료의 젤화점도 이 온도에서 크게 벗어나지 않음을 간접적으로 유추할 수 있다. 측 정온도범위에서 토크값은 선형적으로 증가함을 알 수 있었다.

베인 레오미터를 이용하여 다양한 온도프로그 램으로 왁스오일의 젤강도를 측정한 예를 그림 6 에 나타내었다. 실험결과는 문헌[17,18]에 제시되 어 있다. 젤 구조가 베인의 회전으로 파괴되었을 경우에, 추가적으로 온도를 더 낮추게 될 경우의

젤 강도를 알아보기 위한 실험이었다. 먼저, 단순 하게 두 개의 온도를 지정하여 각각 항복응력을 측정하였다. Ta 온도는 Tc보다 높은 온도이다. 온 도 Ta 과 Tc에서 측정된 항복응력은 Ta와 Tc로 온도에 따른 선형적 증가를 측정 온도 주위에서 예측할 수 있다. 계속된 항복응력 측정 실험은 젤이 파괴되고 난 후에 젤 강도를 다시 회복할 수 있는지 없는지를 평가하는 실험이었다. 베인 (vane)을 측정하는 동안 파괴된 왁스젤 안에 그 대로 두고, 일정시간 후 젤 강도를 다시 측정하 였다. 젤이 파괴되기 전에 측정된 항복응력 값인 τ , 보다 훨씬 낮은 항복응력값(τ)을 보였다. 같 은 온도에서는, 시간이 흘러도 베인 측정동안 파 괴된 젤은 원래의 젤로 회복되지 못하였다. 계속 해서, 온도를 더 낮추어 젤의 강도를 평가하였다. 결과는 T,에서 원래 갖고 있던 젤강도인 T,보다 는 낮은 젤강도값(rd)으로 측정되었다. 하지만, *τ* 에서 *τ*^{*b*} 차이 만큼의 증가분이 나타났다. 여 기서 알 수 있는 것은, 추가적인 온도 하강에 의 해서 새롭게 침전이 일어나고 이를 통한 왁스가 새로운 젤 구조를 형성한 것으로 사료된다. 하지 만, rd에서 rd 차이만큼의 젤강도는 회복되지 못하였다. 온도 T_에서 베인 회전으로 인한 젤 구조가 파괴된 것이 추가적인 냉각을 통해서도 다시 회복되지는 못한 것을 알 수 있었다. 부분 적인 회복의 정량적인 것은 왁스의 탄소수 분포 에 따라서 다르게 나타났다[17.18].

Model	Wax	Amount of wax (wt.%)
Reference Model Oil	Wax-2	5
Model Oil - 1	Wax-1	7
Model Oil - 2	Wax-3	3
Model Oil – 3	Wax-2	3

Table 1. Example of model oils to represent their yield stress values in Figure 7



Fig. 5. Torque readings of vane method for the model oil containing low vacuum gas oil as a wax (10wt.%) in the 3:1 v/v mixture of mineral oil (Chevron Superla-37) and kerosene.



Fig. 6. Yield stress behavior of the gelled oil during breakage and cooling environment.

그림 7은 논문 [1]의 내용을 재해석한 것이다. 모델오일을 통해서 항복응력을 구한 값들의 비교 를 통해서 정리한 것이다. 사용된 모델오일은 액 상의 mineral oil 은 동일할 경우이고, 차이점은 다른 종류의 왁스 혹은 다른 함량의 왁스를 사용 하여 제조한 것으로 가정한다. 먼저 다양한 모델 오일에서 항복응력은 온도가 낮아짐에 따라 모두 선형적으로 증가한 것을 알 수 있었다. 주의할 점은 항복능력이 증가하는 경향 즉 항복응력의 기울기는 왁스의 종류에 따라서 달라진다. 앞서 소개한 3가지 왁스들은, Wax-1 < Wax-2 < Wax-3 순으로 높은 탄소수 분포를 가진다. 만 약, 같은 양의 왁스를 함유하고 있는 모델오일 3 종류를 준비한다면, Wax-3 이 포함된 모델오일 이 Wax-1 혹은 Wax-2 가 함유된 모델오일과 비교하여 제일 높은 온도에서 왁스침전이 시작되 고 또한 젤의 강도를 나타내는 기울기도 크게 나 타날 것으로 예측할 수 있다. 그림 7에서 기준이 되는 측정결과를 Reference Model Oil로 표시하 였다. 예를 들어, Reference Model Oil에 사용한 왁스가 Wax-2이고, 함량이 5wt.%인 모델오일이 라고 한다면 그림 7에서 나타난 다른 기울기의 모델오일은 다른 왁스 혹은 다른 함량의 왁스가 포함되어 있을 것이다. 표 1에서 그림 7의 결과 를 만족할 수 있는 일례의 모델오일들을 제시하 였다.



Fig. 7. Prediction of yield stress values in temperature variance when wax amounts and carbon distribution vary.

4. 결 론

심해유전에서 생산되는 원유 중 파라핀계 왁스 성분이 많이 함유된 경우를 왁스오일(waxy oil) 이라고 한다. 원유가 수송관에 그대로 있는 상태 에서 흐름이 정지되는 상황이 발생할 경우, 왁스 성분이 침전과 더불어 수송관 전체로 젤화 현상 이 일어나는 경우가 발생된다. 일단 젤화가 일어 난 후에는, 흐름을 재시작(restart)하기 위해서는 고압 펌프를 사용하여야 한다. 왁스오일의 젤화현 상이 문제가 되는 경우는, 원유 중 왁스의 함량 이 약 2wt.% 이상이 되는 경우에 특히 심각하다 는 것이 알려져 있다. 석유자원 개발을 위해서 심해유전 개발이 많아짐에 따라, 왁스오일의 생산 도 증가하게 되었고 왁스오일의 젤화에 대한 관 심도 많아지게 되었다. 젤의 강도 측정방법으로는 원추-평판 레오미터를 많이 사용하였으며, 본 논 문에서는 베인 레오미터에 의한 젤 강도 측정에 대하여 소개하였다. 왁스젤의 강도는 항복응력 측 정을 통해서 평가하였다. 왁스오일로부터 젤이 형 성되었을 때, 젤 강도는 온도가 낮아짐에 따라 증가하였다. 증가하는 경향은 일정 온도범위 내에 서 저온으로 내려감에 따라 선형적으로 증가함을 알 수 있었다. 또한, 왁스오일에 포함된 왁스성분 의 정량과 정성적인 차이에 의해서 젤의 강도를 온도-젤강도 그래프에서 기울기 차이로 평가하였 다.

References

- 1. K. Oh, M. D. Deo, Characteristics of Wax Gel Formation in the Presence of Asphaltenes, *Energy Fuels*, **23**(3), 1289 (2009).
- 2. H. P. Rønningsen, B. Bjorndal, A. B. Hansen, W. B. Pedersen, Wax Precipitation North Oils. from Sea Crude 1 Crystallization and Dissolution Temperatures and Newtonian and Non-Newtonian Flow Properties, Energy Fuels, 5(6), 895 (1991).
- http://www.alaskacenters.gov/the-alyeskapipeline.cfm (accessed on Sep. 14th, 2015)
- 4. R. M. Roehner, N. Dahdah, J. Fletcher, F. Hanson, Comparative Compositional Study

of Crude Oil Solids from the Trans Alaska Pipeline System Using High Temperature Gas Chromatography, *Energy Fuels*, **16**, 211 (2002).

- H.P. Rønningsen, Production of Waxy Oils on the Norwegian Continental Shelf: Experience, Challenges, and Practices, *Energy Fuels*, 26, 4126 (2012).
- http://dec.alaska.gov/spar/ppr/response/ sum_fy11/110108301/factsheets/fact_Pigging .pdf (accessed on Sep. 14th, 2015)
- A. Uhde, G. Kopp, Pipeline Problems Resulting from the Handling of Waxy Crudes, *J. Inst. Pet.*, 57, 63 (1971)
- 8. T. C. Davenport, R. S. H. Somper, The Yield Value and Breakdown of Crude Oil Gels, *J. Inst. Pet.*, 57, 86 (1971)
- 9. T. S. Golczynski, E.C. Kempton, Understanding Wax Problems Leads to Deepwater Flow Assurance Solutions, *World oil*, 227, D7 (2006).
- Annual Book of ASTM-Standards, Petroleum Products, Lubricants, West Conshohocken, Pa.: American Society for Testing and Materials, Sec. 5. (1999).
- Coutinho, J.A.P. and Ruffier-Meray, V. "Experimental Measurements and Thermodynamic Modeling of Paraffinic Wax Formation in Undercooled Solutions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 4977 (1997).
- 12. K. Oh, Prediction of Precipitated Wax Amounts using FTIR Spectroscopy, *Korean Chem. Eng. Res.*, 51(3), 376 (2013)
- Roehner, R. M. and Hanson, F. V. "Determination of Wax Precipitation Temperature and Amount of Precipitated Solid Wax versus Temperature for Crude Oils Using FT–IR Spectroscopy," *Energy Fuels*, 15(3), 756 (2001).
- 14. K. Ferworn, A. Hammami, H. Ellis, Control of Wax Deposition: An Experimental Investigation of Crystal Morphology and An Evaluation of Various Chemical Solvents, SPE37240. In: SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, TX, February (1997).

6 오경석

- P. Singh, H.S. Fogler, N. Nagarajan, Prediction of the Wax Content of the Incipient Wax–Oil Gel in Pipeline: An Application of the Controlled–Stress Rheometer, J. Rheol., 43, 1437 (1999).
- K. Oh, M. Jemmett, M. D. Deo, Yield Behavior of Gelled Waxy Oil: Effect of Stress Application in Creep Ranges, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 8950 (2009).
- K. Oh, M. D. Deo, Yield Behavior of Gelled Waxy Oil in Water-in-Oil (w/o) Emulsion at Temperatures below Ice Formation, *Fuel*, 90, 2113 (2011).
- K. Oh, K. Gandhi, J. Magda, M. D. Deo, Yield Stress of Wax Gel using Vane Method, *Pet. Sci. Technol.*, 27, 2063 (2009).
- Q. D. Nguyen, D. V. Boger, Yield Stress Measurement for Concentrated Suspensions, J. Rheol., 27, 321 (1983).
- Q. D. Nguyen, D. V. Boger, Direct Yield Stress Measurement with the Vane Method, J. Rheol., 29, 335 (1985).