

# Development and Application of SHALE-EVAL High Temperature Rock Pyrolysis Analyzer

Hongxia Wei\*, Shuangqing Wang#, Wenmiao Zhang, Ran Lu

National Research Center for Geoanalysis, Beijing  
Email: weihongxia0312@163.com, #herr007@163.com

Received: Jun. 9<sup>th</sup>, 2017; accepted: Jun. 25<sup>th</sup>, 2017; published: Jun. 28<sup>th</sup>, 2017

## Abstract

Aiming at to make rock pyrolysis experiment be suitable for the high evolution in lower palaeozoic shale, we developed the SHALE-EVAL high temperature rock pyrolysis analyzer; the highest pyrolytic temperature can achieve to 850°C, which makes a breakthrough in domestic technology bottlenecks of existing instruments which highest pyrolytic temperature is only 600°C. By studying the equipment performance and sample testing, we considered that this analyzer is appropriate for pyrolysis analysis of high matured hydrocarbon source rocks in South China, and its performance indicators are not inferior to ROCK-EVAL VI rock pyrolysis analyzer which is produced by France. We initially explored the method of rapid determination TOC of high matured shale; there is a mathematical relationship between TOC and the pyrolysis parameters of high matured shale.

## Keywords

Rock Pyrolysis Analyzer, High Matured Shale, TOC Analysis by Rock Pyrolysis

# SHALE-EVAL 高热解温度岩石热解分析仪的研制及其性能评价

魏红霞\*, 汪双清#, 张文渺, 芦 苒

中国地质科学院国家地质实验测试中心, 北京  
Email: weihongxia0312@163.com, #herr007@163.com

收稿日期: 2017年6月9日; 录用日期: 2017年6月25日; 发布日期: 2017年6月28日

\*第一作者。

#通讯作者。

## 摘要

针对我国下古生界高演化页岩岩石热解分析的需要,研制了SHALE-EVAL高热解温度岩石热解分析仪,突破了国内仪器的600°C热解温度技术瓶颈,其最高热解温度可达850°C。对该仪器的性能实验与实际样品测试研究表明,该仪器适合于我国南方高演化烃源岩的热解分析,且性能指标不逊色于法国生产的ROCK-EVAL VI岩石热解分析仪。初步探索了采用该仪器快速测定高演化页岩总有机碳含量(TOC)的方法,发现高演化页岩的TOC值与其800°C热解参数之间具有良好的数学关系。

## 关键词

岩石热解分析仪, 高演化页岩, TOC热解分析

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

岩石热解分析是油气地质条件评价最常用、最有效、经济、快捷的技术手段之一,所获得的岩石热解参数能够为油气资源评价提供烃源岩的有机质丰度、有机质类型、有机质成熟度、油气生排潜力等基础油气地质条件数据,是油气地质调查的必须实验测试技术手段。

我国南方地区下古生界烃源岩有机质的热演化程度普遍很高,对其进行热解分析需要 750°C~800°C 的热解温度才能获得有效热解烃(S<sub>2</sub>)数据。但是,当前的国产岩石热解分析仪最高只能实现 600°C 的热解温度,对于高演化烃源岩只能用法国生产的 ROCK-EVAL VI(简称 RE6)岩石热解分析仪进行岩石热解分析。ROCK-EVAL VI 不仅价格昂贵(单价 380 万元左右),还存在故障率高,核心部件易损坏等技术短板,加之厂家的售后服务在全球范围内都很不到位,往往需要半年到 1 年才能得到维修,目前国内外很多实验室不得不采取同时装备多台的方式加以应对,以保障实验室的正常运行。因此,目前国内装备 ROCK-EVAL VI 岩石热解分析仪的实验室相当有限,仪器数量也远不能满足需要。这种仪器状况严重影响我国页岩气等油气地质调查样品的分析效率、效益和质量。有鉴如此,依据现行标准方法《岩石热解分析》(GB/T18602-2012),以国内已有岩石热解分析仪为技术和设备基础,参照 ROCK-EVAL VI 岩石热解分析仪的结构原理、功能设置、技术指标,通过攻关热解单元的耐温能力和控温技术,集成热解信号检测技术手段,改进仪器运行程式,编制仪器控制操作与数据处理软件,形成了 SHALE-EVAL 高热解温度岩石热解分析仪试验样机(图 1)。经初步测试,该仪器适合我国南方高演化烃源岩的热解分析,且测试功能与技术指标比肩甚至优于 ROCK-EVAL VI 岩石热解分析仪。

## 2. SHALE-EVAL 高热解温度岩石热解分析仪的工作原理

烃源岩是石油与天然气的发源地,其中的有机质是形成油气资源的物质基础。烃源岩中的有机质分为游离烃和干酪根两部分,前者是可以运移的气态或液态有机物,后者是不可运移的固态有机质。岩石热解分析就是对烃源岩样品施加逐渐升高的温度,让其有机质发生挥发、蒸发和热裂解,通过测定不同温度条件下释放产物的量及其组成,从而获得烃源岩的石油地质条件信息。

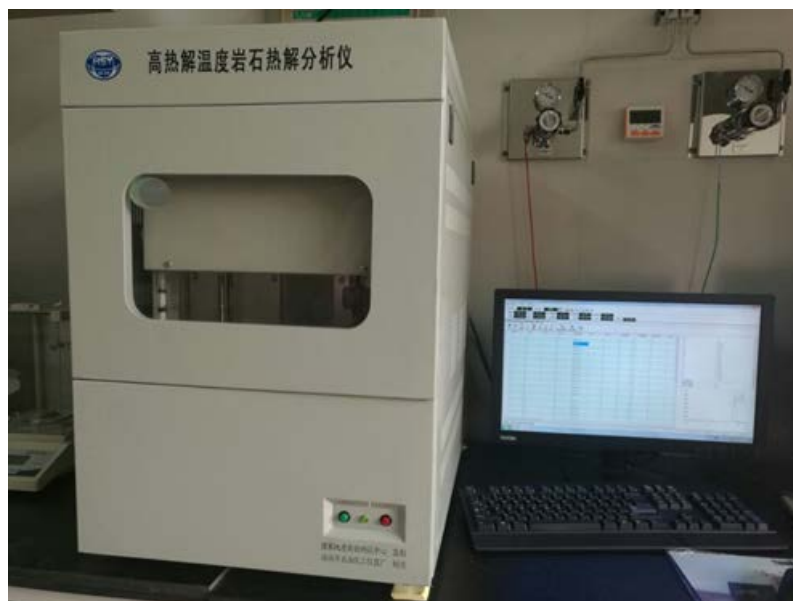


Figure 1. SHALE-EVAL high temperature rock pyrolysis analyzer  
图 1. SHALE-EVAL 高热解温度岩石热解分析仪

SHALE-EVAL 高热解温度岩石热解分析仪的核心部件是其热解炉，烃源岩样品在无氧条件下被按照一定的程序从常温(50℃)加热到指定温度(600℃~850℃)，依次发生挥发、蒸发和热裂解，产物被载气(氢气或氮气)携带进入检测器；热裂解完成后，残余有机质在有氧条件下被演化为 CO<sub>2</sub> 并随载气进入检测器；释放出的有机物用氢火焰离子化检测器(FID)检测，CO<sub>2</sub> 及少量 CO 由红外检测器检测[1] [2] [3]，得到气态烃(S<sub>0</sub>)，游离液态烃(S<sub>1</sub>)，裂解烃(S<sub>2</sub>)，热解 CO<sub>2</sub> (S<sub>31</sub>)，热解 CO (S<sub>32</sub>)，残余有机碳(S<sub>4</sub>)六项测试参数(参见图 2)。

### 3. SHALE-EVAL 高热解温度岩石热解分析仪的技术性能

#### 3.1. 主要技术特色

该仪器在国内已有岩石热解分析仪技术条件基础上，通过创新热解炉焊接方法，突破了国内仪器的 600℃ 热解温度技术瓶颈，其最高热解温度可达 850℃；采用了稳定可靠的元器件和更加合理的设计方案，仪器的稳定性和分析精度得到提高；开展了人性化设计，仪器操作更加便捷，运行更加智能。相对于国内已有岩石热解分析仪，其主要技术性能特色如下：

- 采用了质量流量控制器来控制载气的流速，提高了载气的控制精度，并实现了计算机屏幕显示载气流速和自动监测、保护、报警的功能；
- 采用了压力传感器来检测各路气源的压力，提高了压力检测的精度，并实现了计算机屏幕显示气体压力和自动监测、保护、报警的功能；
- 热解炉采用了新的焊接方法，保证了 850 度的恒温要求；
- 采用了新型红外检测器，达到了对 S<sub>3</sub> 中的 CO 和 CO<sub>2</sub> 的精确定量；
- 采用了新的微机板，数据检测采用 24 位 A/D，从而提高了数据采集的精度；
- 采用了新的电源电路，提高了仪器的供电指标，从而保证了仪器的各项技术指标的提高；
- 增加了各种自动检测、保护、报警功能，能保证仪器稳定可靠的工作；
- 主要技术指标：

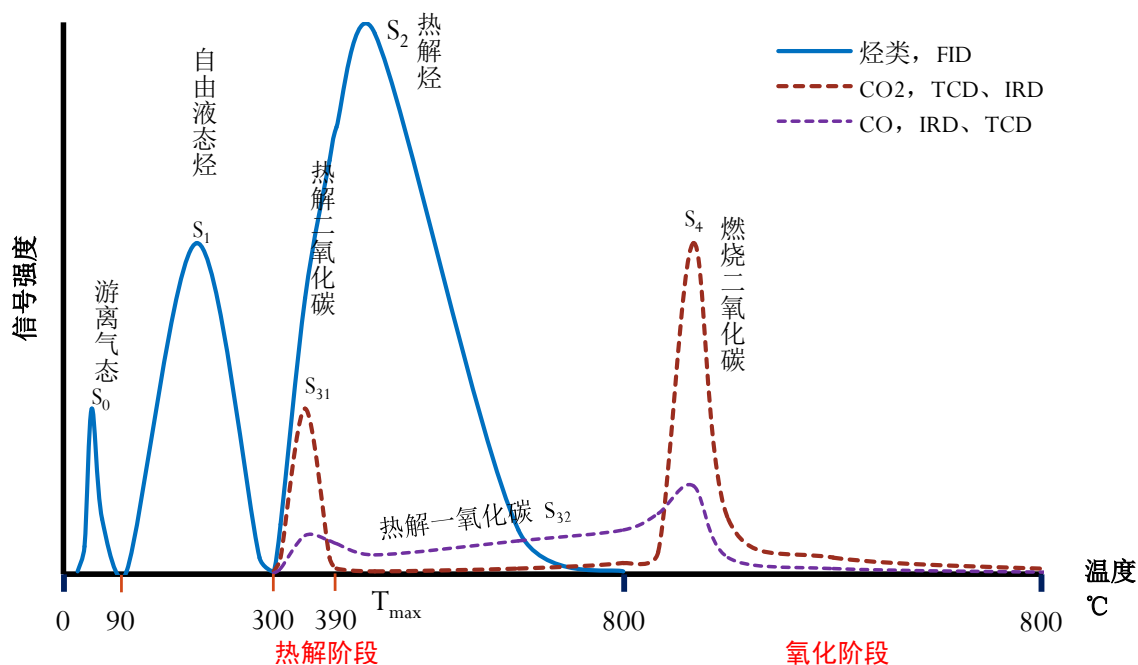


Figure 2. Schematic of SHALE-EVAL high temperature rock pyrolysis analyzer  
图 2. SHALE-EVAL 高热解温度岩石热解仪分析原理图

- ①检测参数:  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_{31}$ ,  $S_{32}$ ,  $S_4$ ,  $T_{max}$ ;
- ②热解炉:  $200^{\circ}\text{C}\sim 850^{\circ}\text{C}$ , 控温精度 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ ;
- ③氧化炉: 恒温, 控温精度 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ ;
- ④检测精度与灵敏度: 符合“GB/T18602-2012 岩石热解分析”要求。

### 3.2. 主要技术性能测试

按照标准方法 GB/T18602-2012《岩石热解分析》对 SHALE-EVAL 高热解温度岩石热解分析仪进行了性能测试, 结果表明, 该仪器的检测精度与灵敏度符合 GB/T18602-2012 要求, 且性能指标不逊色于法国生产的 ROCK-EVAL VI 岩石热解分析仪。

#### 3.2.1. 正确性测试

利用岩石热解待审批标准物质(编号 21092)对 SHALE-EVAL 高热解温度岩石热解分析仪进行了分析结果正确性测试, 测试结果见表 1。从表中可以看到, SHALE-EVAL 高热解温度岩石热解分析仪对该物质  $S_2$ 、 $T_{max}$  参数的测试结果分别为  $7.1168\text{ mg/g}$  和  $442^{\circ}\text{C}$ , 与其参考值  $6.99\text{ mg/g} \pm 10\%$  和  $441^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  高度吻合, 且 13 样次测试的  $S_0, S_1, S_2, T_{max}$  相对偏差(RSD)分别为 13.9079%, 6.1117%, 1.5862% 和 0.2507%, 符合 GB/T18602-2012 要求。

针对银额盆地大狐狸山剖面二叠系泥岩样品开展了 SHALE-EVAL 高热解温度岩石热解分析仪与 ROCK-EVAL VI 岩石热解分析仪的比对分析测试。结果表明, 两者的分析结果基本一致(表 2, 图 3)。

#### 3.2.2. 稳定性测试

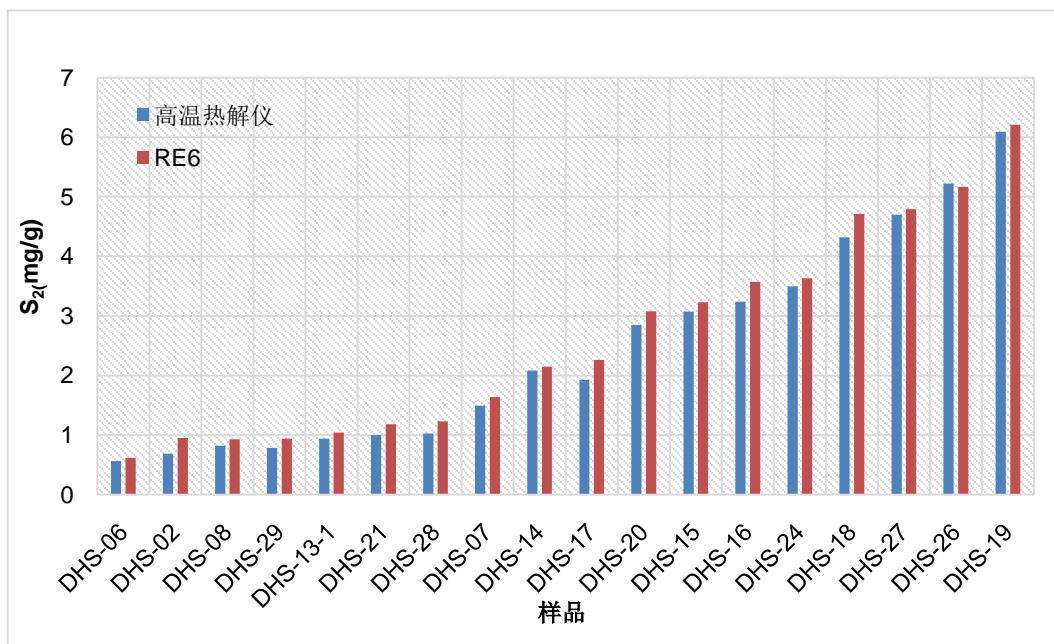
利用待审批岩石热解标准物质(编号 21092, 泥岩)和广元剑阁县上寺乡下三叠飞仙关组灰岩样品, 通过重复性实验对 SHALE-EVAL 高热解温度岩石热解分析仪的分析结果稳定性进行了测试, 并与 ROCK-EVAL VI 岩石热解分析仪进行了比对。实验结果见表 1 和表 3。从表中可以看出, 无论对于泥岩

**Table 1.** Repeatability test results of sample 21092**表 1.** 21092 样品重复性测试结果

样品编号	样品重量	S <sub>0</sub> (mg/g)	S <sub>1</sub> (mg/g)	S <sub>2</sub> (mg/g)	T <sub>max</sub> (°C)
21092	100	0.0194	0.1705	7.0607	442
21092	100	0.0190	0.1499	7.0256	442
21092	100	0.0190	0.1613	7.1269	441
21092	100	0.0200	0.1627	7.0125	442
21092	100	0.0196	0.1622	7.0758	442
21092	100	0.0188	0.1789	7.4991	442
21092	100	0.0185	0.1498	7.053	442
21092	100	0.0183	0.1597	7.1269	442
21092	100	0.0180	0.1422	7.0621	442
21092	100	0.0182	0.1529	7.134	442
21092	100	0.0179	0.1569	7.099	442
21092	100	0.0179	0.1483	7.1049	445
21092	100	0.0176	0.1537	7.1262	445
平均值	100	0.0179	0.1568	7.1168	442
SD		0.0025	0.0096	0.1129	1.1089
RSD(%)		13.9079	6.1117	1.5862	0.2507

**Table 2.** Compared experimental data between SHALE-EVAL and RE-6 of Permian mudstone of Dahulishan section**表 2.** RE-6 和 SHALE-EVAL 大狐狸山剖面二叠系泥岩对比试验数据

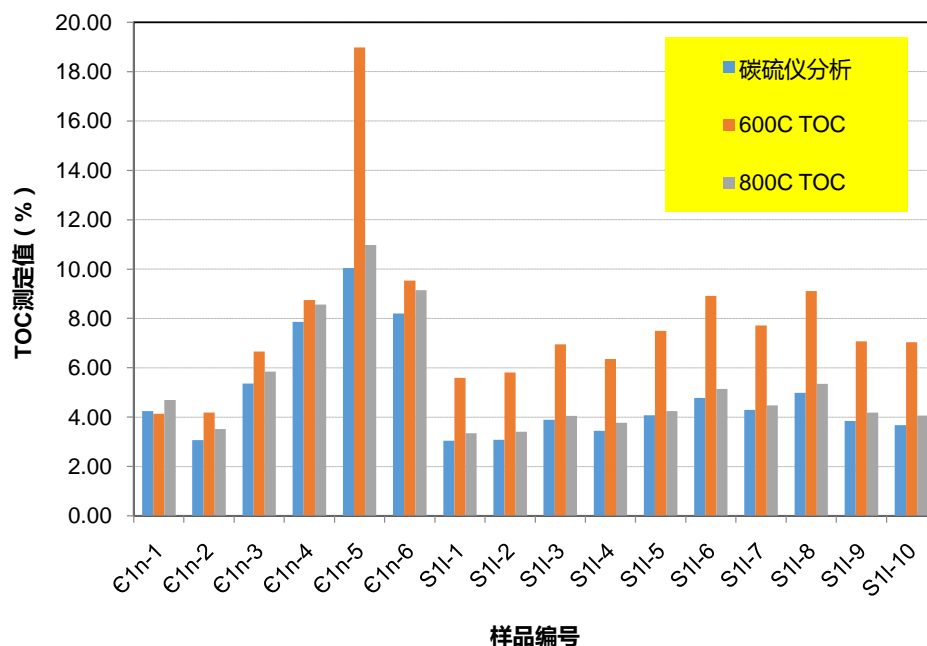
样品编号	样品重量(mg)		S <sub>1</sub> (mg/g)		S <sub>2</sub> (mg/g)		T <sub>max</sub> (°C)	
	高温热解仪	RE6	高温热解仪	RE6	高温热解仪	RE6	高温热解仪	RE6
DHS-06	100	64.9	0.0433	0.02	0.5666	0.62	437	434
DHS-02	100	64.8	0.0516	0.02	0.6877	0.95	432	429
DHS-08	100	64.7	0.0448	0.02	0.8222	0.93	437	436
DHS-29	100	65.0	0.0551	0.02	0.7855	0.94	436	437
DHS-13-1	100	67.4	0.0465	0.03	0.9403	1.04	439	439
DHS-21	100	61.5	0.0541	0.03	1.0001	1.18	436	438
DHS-28	100	65.9	0.0476	0.02	1.0279	1.23	432	435
DHS-07	100	63.0	0.0478	0.02	1.4941	1.64	434	436
DHS-14	100	63.3	0.0588	0.03	2.0858	2.15	433	436
DHS-17	100	61.8	0.0768	0.04	1.9305	2.26	433	435
DHS-20	100	61.5	0.0640	0.04	2.8472	3.08	434	435
DHS-15	100	65.5	0.0838	0.05	3.0709	3.23	435	435
DHS-16	100	62.7	0.0915	0.05	3.2401	3.57	437	437
DHS-24	100	67.0	0.0782	0.04	3.4974	3.63	436	435
DHS-18	100	66.4	0.1095	0.06	4.3170	4.71	437	436
DHS-27	100	64.0	0.0841	0.05	4.7010	4.79	436	434
DHS-26	100	64.5	0.1042	0.05	5.2216	5.17	435	436
DHS-19	100	65.1	0.1392	0.07	6.0922	6.21	436	435



**Figure 3.** Compared experimental data between SHALE-EVAL and RE-6 of Permian mudstone of Dahulishan section  
**图 3.** RE-6 和 SHALE-EVAL 大狐狸山剖面二叠系泥岩对比试验数据

**Table 3.** Compared experimental data between SHALE-EVAL and RE-6 of lower triassic feixianguan formation limestone  
**表 3.** RE-6 和 SHALE-EVAL 三叠统灰岩对比试验数据

样品编号	样品重量		S <sub>1</sub> (mg/g)		S <sub>2</sub> (mg/g)		T <sub>max</sub> (°C)	
	高温热解仪	RE6	高温热解仪	RE6	高温热解仪	RE6	高温热解仪	RE6
SS-D1-1	100	60.9	0.1841	0.12	6.1423	7.48	432	425
SS-D1-2	100	61.5	0.2049	0.12	6.2487	7.43	432	426
SS-D1-3	100	66.5	0.1958	0.12	6.2199	7.32	431	426
SS-D1-4	100	60.6	0.2061	0.12	6.2833	7.41	430	425
SS-D1-5	100	67.1	0.2004	0.12	6.2986	7.36	432	426
SS-D1-6	100	62.2	0.1998	0.12	6.3759	7.36	430	427
SS-D1-7	100	61.8	0.2028	0.12	6.3363	7.46	432	425
SS-D1-8	100	65.0	0.2004	0.12	6.2411	7.51	431	426
SS-D1-9	100	67.1	0.1981	0.13	6.1774	7.5	432	425
SS-D1-10	100	60.9	0.1956	0.12	6.1990	7.43	430	425
SS-D1-11	100	60.8	0.1824	0.12	6.1749	7.49	432	425
SS-D1-12	100	65.1	0.1781	0.13	6.0992	7.52	432	425
SS-D1-13	100	66.5	0.1828	0.12	6.1943	7.48	431	426
SS-D1-14	100	65.5	0.1845	0.12	6.2314	7.45	431	425
SS-D1-15	100	63.7	0.1827	0.12	6.1405	7.53	432	426
平均值			0.1932	0.12	6.2242	7.45	431	426
SD(mg/g)			0.0096	0.0035	0.076	0.065	0.82	0.64
RSD(%)			4.99	2.90	1.22	0.85	0.19	0.15



**Figure 4.** TOC measurement between carbon-sulfur analysis instrument and rock pyrolysis by different temperature

**图 4.** 不同热解温度下热解测定 TOC 与碳硫仪测定 TOC 对比

还是灰岩，SHALE-EVAL 高热解温度岩石热解分析仪分析结果的重复性均良好，且与 ROCK-EVAL VI 岩石热解分析仪的相当。

### 3.2.3. 高演化页岩总有机碳含量测定

利用 SHALE-EVAL 高热解温度岩石热解分析仪，分别在最高热解温度 600℃和 800℃，残余碳氧化温度 600℃和 800℃的条件下，对四川盆地志留系高演化页岩进行了分析，并依据分析结果，按照标准方法 GB/T18602-2012《岩石热解分析》规定的方法进行了页岩有机碳含量(TOC)计算[4]。经与用碳硫仪测定值进行对比，800℃条件下的热解分析 TOC 值与碳硫仪测定值基本一致，而 600℃条件下的热解分析 TOC 值与碳硫仪测定值偏差显著(参见图 4)。可见，SHALE-EVAL 高热解温度岩石热解分析仪可以在较高的热解温度条件下对高演化页岩获得正确的热解分析结果。

## 4. 结论

国家地质实验测试中心自主研发的 SHALE-EVAL 高热解温度岩石热解分析仪，突破了国内仪器的 600℃热解温度技术瓶颈，其最高热解温度可达 850℃，适合于我国南方高演化烃源岩的热解分析，且测试数据可靠，性能指标不逊色于法国生产的 ROCK-EVAL VI 岩石热解分析仪。

## 基金项目

“十三五”国家科技重大专项课题《低成本快捷页岩气勘探评价关键技术与设备研发》(2016ZX05034-003)和中国地质调查项目《页岩气地质调查实验测试技术方法及质量监控体系建设》(DD20160184)资助。

## 参考文献 (References)

- [1] 全杰. 岩石热解仪及其温度程序控制技术[J]. 石油仪器, 2006, 20(6): 35-37.

- 
- [2] 李少华, 柏静儒, 孙佰仲, 等. 升温速率对油页岩热解特性的影响[J]. 化学工程, 2007, 35(1): 64-67.
- [3] 徐森. 岩石热解分析系统设计[D]: [硕士学位论文]. 天津: 天津大学, 2014: 1-72.
- [4] 李小辉, 孙慧莹, 刘春霞. 岩石热解法测定页岩中的有机碳[J]. 当代化工, 2017, 46(3): 429-431.

**期刊投稿者将享受如下服务:**

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [iae@hanspub.org](mailto:iae@hanspub.org)