

第九章 重化工业的发展

人们习惯于把生产生产资料的工业称作重工业。其中，以化学生产技术为核心或关键过程的重工业就可以称为重化工业。在古代，除了上述的冶金（铜、铁的冶铸，砷、锌的炼制）和盐、硝、矾的制备外，金、银、汞、锡、铅的冶炼也应属于这个范畴。作为硅酸盐无机材料的常见品种，陶瓷在古代主要呈现为生活资料，而同属硅酸盐无机材料的砖瓦、玻璃却属于生产资料，它们的制备也可以划归重化工业。煤、石油、天然气在古代只是燃料的构成之一，到了近代才逐渐兼作重要的化工原料，它们的开发、利用是地道的重化工业。

第一节 建筑材料（砖瓦、玻璃）的制造

生产建筑陶器是在烧制日用陶器基础上发展起来的一项常见的手工业。在新石器时代，在黄河中下游的黄土地带，房屋由地穴、半地穴发展成以木骨抹泥墙为主体的上覆草泥屋顶的土木混合结构的地上建筑。为了防止地基湿陷，在夏代人们发明了夯土技术。夯土施工简单，就地取材，是中国古代最基本的建筑技术之一。这种技术不仅用于大型建筑，也被百姓用于建屋筑巢。若建房采用夯土筑墙的方法，房顶加上厚重的茅草，在长期风吹日晒雨淋的环境下，其使用寿命是有限的。人们也曾试图在构筑中采用火烧泥墙的方法增加墙体的坚硬度和耐水性，但是成本较高，效果也不理想。因而，用烧成近似陶的制品作为关键的建筑部件，对于提高房屋的质量则是一条重要的途径。

一、建筑砖瓦的演进

人口相对集中的城镇或村落，特别是大型的宫殿，排水设施的构建是不容忽视的。目前已发现的最早的建筑陶器就是商代早期的陶水管。考古工作者在河南偃师二里头商代早期大型宫殿夯土基址内，曾发现埋设有相互套接的排水用的陶水管。这些陶水管为泥质黑灰陶，胎质细腻坚硬，形制为一端粗一端稍细的圆筒形，管长约 42 厘米，粗端口径约 14.4 厘米，细端口径约 13.5 厘米，壁厚约 1.02 厘米，器表饰以细绳纹，系用泥条盘筑法制成。同期类似的陶水管在郑州洛达庙遗址中也有出土。商代中期的陶水管在郑州商代制陶手工作坊中曾出土过。商代后期的陶水管

在河南安阳市殷墟中有更多的发现，而且管形上也有发展，不仅增加了一种两头相等的圆筒形，还有类似于排水系统中的三通管。这一切都表明，陶水管在商代的大型建筑中已普遍使用。图 9-1 为战国时期的三通陶水管。



图 9-1 战国时期的三通陶水管

西周是我国建筑用陶大发展的时期，创制出大型宫殿建筑使用的板瓦、筒瓦和瓦当等陶制构件是这时期建筑材料发展的主要成就。板瓦、筒瓦及瓦当的出现，改变了屋顶使用厚重的和泥草顶的状况，为之后形成瓦顶木结构的中国民居奠定了基础，是中国古代建筑发展史上一个重要的里程碑。目前已知最早的瓦屋顶见于陕西周原凤雏早周宗庙遗址，其瓦为仰、复版瓦。固定瓦于屋面有两种方式：一种制作时在瓦的底面加突出的瓦环，铺瓦时用绳系环在屋顶檁椽上；另一种制作时在瓦的底部加突起的瓦钉，铺瓦时把瓦钉压入苫背泥中，以此固定。在发现的残瓦中，有环或有钉的都较少，加上从宗庙遗址中发现的瓦的数量和大量面上有苇束痕的泥块分析，当时的铺瓦仅在屋顶的正脊和垂脊等处，大部分屋顶仍是抹草泥或在草泥表面再加一层薄石灰泥面（如图 9-2 所示）。到了西周中后期，例如陕西扶风召陈村遗址，情况有了改变，不仅使用铺瓦面积迅速增大，还出现了满覆瓦片的屋顶。

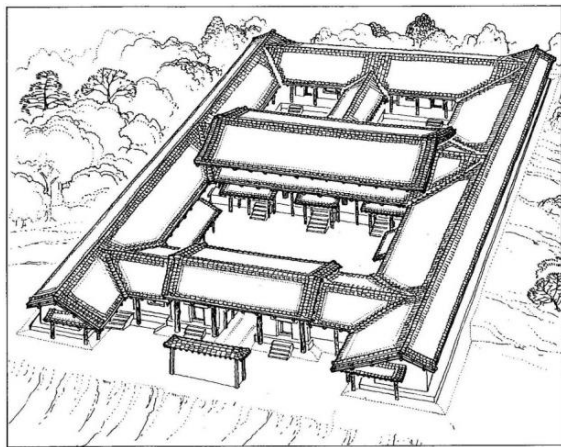


图 9-2 陕西岐山凤雏西周宗庙遗址构架复原图

春秋时期的建筑陶器在全国各地的不少遗址中都有出土，明显较西周有了发展和提高。开始出现长方形或方形的薄砖，筒瓦、板瓦的大多数去掉了瓦钉或瓦鼻，而是把瓦钉制成带有瓦帽的单独瓦钉构件，在瓦的近头挖置一个小圆孔，以便瓦钉插入，把瓦固定在屋顶铺设的泥上。这一重要改进促使在重要建筑上使用瓦铺屋顶更为普遍。

图 9-4 战国中山王墓出土瓦件

砖有很多种，在夯土墙出现的同时，人们已使用那种由太阳晒干的土坯砖，直到战国时期才见经过烧制的，陶化程度高的方砖。当时的砖大体分为：铺地用的面砖，砌墙用的条砖，饰墙壁的面砖，以后又出现了大型的空心砖。

地面砖多为方形，较厚，一般三十多厘米见方，除素面者外，也有模制出花纹的，多为凹入的阴纹图案。墙壁饰面砖较地面砖大而稍薄，以阴纹为多，也间有压低四周留出阳纹的，但均未凸出砖面。这些实物在山东临淄齐国故城遗址和河北易县燕下都遗址中都有发现。大型的空心砖有一米余长，它主要用于大型建筑的台阶和主要路面，也有用它代替木制椽板。此外，在战国时期发明了陶井圈，对于饮用水的改善有着重要意义。

秦汉时期，人们在砖瓦装饰中刻意在大型砖面上拍印出美丽图案，从而使这些砖瓦不再是单纯的建筑构件，还成为富于艺术价值的陶质工艺品。在陕西临潼、凤翔等地曾发现了秦汉的画像空心砖，其砖面上拍印有骑马、射猎、宴饮等画面。汉代的画像砖在广大的中原地区（包括山东、河南、河北、江苏、湖北）及四川都有发现，砖面上画像题材十分丰富，大多是当时社会生活的真实写照，具有极高的史料价值。

为了追求高档的砖瓦，与烧陶技术一起，铅釉技术被运用到砖瓦上，出现了琉璃砖瓦。琉璃砖瓦兼得美丽色泽和良好的防水性能，恰好迎合了宫殿和宗教寺庙的建筑需求，因而获得了重视和发展。琉璃建材的大量生产使它从名贵的奢侈品逐渐成为上等的建筑材料，正如《魏书》里说的：“由此中国琉璃遂贱，人不复珍之。”

唐代的琉璃技术获得了大发展，首先琉璃制品广泛应用在宫廷建筑上。例如长安的大明宫，不仅屋顶上清一色的琉璃瓦，部分墙体上绿色的琉璃砖表面还雕刻有莲花。从此以后琉璃制品成为宫廷和皇家建筑的标志性构件。同属铅釉制品的唐三彩，虽然不用于建筑，却是贵族带入阴间墓地的重要陪葬品，它从另一个角度显示了釉陶技术的进步。宋代全面地继承了唐代的琉璃烧造技术，并创造出更精美的建筑构件。建于北宋仁宗皇祐元年（1049年）的河南开封祐国寺的琉璃塔，完全采用标准化的琉璃贴面砖装饰其外露部分，贴面砖的种类多达 80 余种，砖面上雕塑有各种花纹图案，体现了宋代建筑绘画的风格，形象生动，线条流畅，显示了很高的技术水平。

元代忽必烈兴建元大都时，木料多用紫檀、楠木，而屋顶一律用各色琉璃瓦。由于需求量极大，单靠山西等地运送已是供不应求，于是在北京城外多处兴建琉璃窑厂。例如，当时城南海王村（今和平门外琉璃厂）就建有烧琉璃的窑厂。元代的琉璃建筑有不少精品，当推山西五台县佛光寺文殊殿屋脊正中的塔形琉璃饰件最为

精致。它是至正十一年（1351年）烧造，外形秀美，色泽华丽，历经六百多个春秋，釉色始终不剥不退。

到了明代，琉璃的生产已扩展到许多地区。生产琉璃构件已得心应手，大到数吨重的正脊两端的鸱吻，小到盈寸的脊兽，都是十分精湛。明代的琉璃照壁、琉璃花门、琉璃塔等，式样繁多，规模巨大，结构复杂，是前代所不能比拟的。现仍屹立在大同市东街的九龙壁，通身用彩色琉璃烧成，壁长45.5米，高8米，正面雕龙九条，虬爪利牙，翻腾于波涛汹涌的云海之中。每条龙都独有神韵，各具神态。壁座的束腰部位，精工雕琢着狮、象、虎、麒麟、飞马、狻猊等异兽。整座壁体气势雄伟，金碧辉煌，不愧为中国古代建筑艺术的上品，也是世界上陶雕工艺中最大的名作。宣德年间在南京建造的大报恩寺九层琉璃塔，以它宏伟的规模和惊人的技艺，曾被列入中古时期世界著名的古迹之一。图9-5是北京北海公园的九龙壁。



图9-5 北京北海公园九龙壁

二、中国的特色玻璃

玻璃与陶瓷同属于硅酸盐材料，它们都是人类通过高温技术把天然物质转变为人工合成新物质的最早创造。尽管它们是质地不同的物料，却又有着密切的联系。例如，中国传统青瓷所使用的釉是以氧化钙为助熔剂的高温玻璃釉，而出现在汉代及其后的釉陶却敷的是以铅的氧化物为助熔剂的低温玻璃釉（约在700℃左右熔融）。釉和玻璃近乎兄弟，在中国长期发展陶瓷工艺中，很重视釉的创新，却忽视了对玻璃的扶持，故玻璃是在瓷器发展的阴影中缓慢变化的。

约在公元前2500年，埃及和美索不达米亚（今伊拉克）出现了最早的玻璃。公元前1500年左右，埃及工匠将一个陶制模芯插入到熔融玻璃体中，并使玻璃熔体粘附在模芯上，从而第一次制成了中空容器，可用以盛放油和药膏等。玻璃容器的出现是玻璃技术的重要发展。相传最早的玻璃配方是由亚述人的楔形文字所记载：玻璃由60份砂、180份海生植物灰、5份白垩所制成。从这个配方可以推测烧成的是钠（钾）钙玻璃。砂用量很少，说明它的熔制温度较低。稍后，玻璃技术在整个尼罗河流域、两河流域得到推广。在公元前1000年左右，地中海沿岸一些国家也掌握了玻璃技术，并能制造一些较大的瓶和碗及许多工艺品（见图9-6）。在上

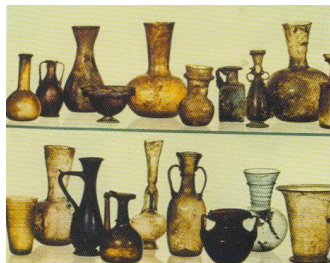
述地区，烧制玻璃的助熔剂（碱金属氧化物）一直沿用木灰，木灰的主要成分是氧化钾，故早期玻璃主要是钾钙玻璃。



(a) 美索不达米亚的玻璃瓶
(公元前 1300 年, 现藏大英博物馆)



(b) 古希腊玻璃碗
(公元前 200 年)



(c) 古罗马早期玻璃器具
(公元 1—4 世纪, 吹制)

图 9-6 早期的玻璃制品

古代中国的玻璃制造是独自发展起来的。在春秋战国时期出现了高铅钡玻璃, 在世界上为中国所独有。根据对出土的大量玻璃的检验, 表明中国历代的玻璃可分为三大类型。其一是以 PbO 为基本助熔剂的铅基玻璃, 它包括 PbO-BaO-SiO_2 , PbO-SiO_2 , $\text{PbO-K}_2\text{O-SiO}_2$ 三个体系; 其二是以 K_2O 为基本助熔剂的钾基玻璃, 它主要是 $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$ 体系, 唐代后又出现 $\text{K}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ 体系; 其三是以 $\text{Na}_2\text{O-CaO}$ 为基本助熔剂的钙钠玻璃, 其基本组成为 $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ 。

1. 铅基玻璃

上述三种类型的玻璃中最受重视的是铅基玻璃, 特别是其中的 PbO-BaO-SiO_2 玻璃, 其制品有琉璃壁、珠等, 流行于战国、两汉时期, 出土的地区相当广泛, 尤其在湖南长沙、衡阳、常德、湘乡、益阳、资兴等地的古墓中, 还出土了不少春秋战国和西汉时的礼器、印章、纹饰等铅钡玻璃器 (见图 9-7)。



(a) 春秋中期玻璃珠
(苏州出土)



(b) 战国早期玻璃珠串
(湖北随州曾侯乙墓出土)

图 9-7 春秋战国时期的铅钡玻璃器

这些铅钡玻璃是怎样被制出来的? 经研究发现, 湖南长沙等地自古就是产铅的

地区，而且冶铅的原料——方铅矿（ PbS ）中常含共生的重晶石矿（ BaSO_4 ）。当以这类方铅矿石焙烧后的煨灰为原料，熔炼出的玻璃自然会是铅钡玻璃。为什么熔炼中采用的是煨灰呢？因为在陶质或黏土质的坩埚中焙烧方铅矿时，当容器壁的温度达到 900°C 时，会在坩埚壁上生成一层氧化铅与黏土反应而产生的褐色铅釉。这种铅釉润滑光亮，敲击剥脱下来很像玉石，将其研碎了便是煨灰。人们有意识地将它与石英砂等共熔就得到了早期的玻璃。

及至东汉时期，全国各地，也包括湖南地区出现了无钡的铅玻璃，而且铅钡玻璃同时消失了。据推测是造玻璃的原料配方发生了变化，不再使用煨灰而是直接使用金属铅了。据相关的炼丹术文献记载可知，炼丹术常用的粉状的黄丹（ PbO ）和铅丹（ Pb_3O_4 ）已是常见易得的物质。既然焙烧“生铅”（指方铅矿）所得的煨灰可炼出玻璃，那么由“熟铅”（指金属铅）制得黄丹和铅丹也能烧炼玻璃，而且玻璃光洁晶莹，更像玉石，质量更好。铅粉中不含钡元素，故玻璃属铅基玻璃。这类玻璃盛行于唐代，到了宋代以后，开始出现 $\text{PbO-K}_2\text{O-SiO}_2$ 玻璃。这可能与黄丹的制法由炒铅法进步到硝石法或硝黄法有关。因为后两种制法都需加入硝石（主要成分 KNO_3 ），致使黄丹中含有氧化钾，故玻璃成了铅钾玻璃。总之，中国的铅玻璃的演变和出现了这么多体系与制作氧化铅的原料和工艺相关。

2. 钾基玻璃

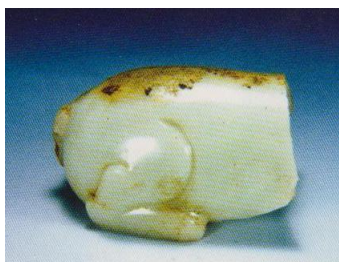
钾基玻璃的来源似乎比较复杂。 $\text{K}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ 体系的玻璃在国外较多见，而 $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$ 体系玻璃却具中国特色。所以，出土的这类玻璃中既有从国外输入的，也有自己独创的。我国先民利用硝石作为制造人造玉石、琉璃、玻璃的助熔剂，源远流长，完全可以独创地用硝石和石英砂共熔制得 $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$ 体系的钾基玻璃。

当在玻璃配方中引入纯碱后，早期的钾钙玻璃就变成了钠钙玻璃。由于后者的透明性、耐腐蚀性和良好的操作性及不含贵重氧化物等优点，至今仍然是平板玻璃和瓶罐玻璃的基础成分。

古代的玻璃由于含有较多的氧化铁及其他杂质，因而总是带有暗绿色。约在公元 1 世纪，埃及人在玻璃烧制中引入氧化锰作为补色剂，制造出无色玻璃。无色玻璃的出现为随后的彩色玻璃开辟了道路。罗马帝国和中世纪西方玻璃制造中心威尼斯就制造出许多美丽的彩色玻璃器皿。

中国在西汉时制造出的玻璃衣片和玻璃杯等器具，其工艺已十分精细 [见图 9-8 (a)]，但从整个工艺过程来看，在相当长一段历史上发展迟缓。在材质上与青瓷一样追求似玉的效果不能不说是个重要原因。因为只有半透明或不透明才能惟妙惟肖地仿似玉石，而达到这效果则要求玻璃中含有一定量的小气泡、小晶体，这与玻璃最大的特点是其透明性的展现相左，必然会束缚其工艺路线的发展。后来采用吹管吹制透明的玻璃器皿，则是在引进西方技术的魏晋南北朝或隋唐时期 [见图 9-8

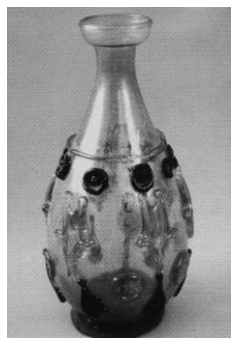
(b), (c)]。



(a) 西汉玻璃兽(残)
(江苏徐州出土)



(b) 北魏玻璃碗
(山西大同出土)



(c) 唐代玻璃瓶
(陕西扶风法门寺出土)

图 9-8 西汉及后期的玻璃制品

第二节 金、银、汞、锡、铅等金属的冶炼技术

金是人们最熟悉的贵金属。自然界存在天然的金，具有闪烁的黄色，较易被发现，成为最早被采集利用的金属之一。另外金在地壳中含量稀少，一般认为其含量为 5×10^{-9} （即十亿分之五），多数呈游离状态，少量为碲化金（ AuTe_m ）。因而人们视之为珍宝，主要用于制作装饰品和礼品，后来又成为财富的标志。

银也是一种稀有的贵金属，纯银呈银白色，具有强烈的金属光泽，也是人类最早使用的金属之一。银的熔点为 960.5°C ，密度为 10.49 克/厘米^3 ，在地壳含量很少，仅为 1×10^{-7} （即千万分之一）。自然界中银矿有十多种，主要是辉银矿（ Ag_2S ）。辉银矿通常共生于方铅矿、闪锌矿和黄铜矿之中，故大部分银伴生在铅锌矿、铜矿或铜铅锌矿等组成的多金属矿体中。世界上 75% 的银产自含银的铜、铅、锌矿和金矿的处理过程中，其中 45% 产自铅锌矿，18% 产自铜矿。从单独银矿（辉银矿）产出的银仅占 20%。银在古代大量被用作货币和装饰品。

汞是一种银白色金属，在常温下呈易流动的液态，俗称“水银”。汞的化学性质较稳定，不易与氧作用，但易与硫作用生成硫化汞（ HgS ，俗称辰砂）。在自然界中以游离态或化合态（辰砂）存在。汞的发现很早，古代中国和地中海沿岸国家均有制作汞和汞齐的记载。在古人的眼里，它是一种神奇的物质，后来被方士作为制作仙丹的主要试验材料。

锡的熔点仅 232°C ，是较早被提炼和使用的金属之一。由于共生矿的缘故，锡、铅最早总是与铜共熔炼出合金——青铜。而后才单独提炼出金属铅或金属锡。



铅是最软的重金属，呈白色，熔点仅有 327.4°C ，是人类较早提炼出来的金属之一。炼铅术和炼铜术大致始于同一时期。埃及前王朝时期（早于公元前 3000 年）已有用铅制作的小人像。

一、金的识别、提纯及常见的加工技术

金矿床分原生脉金矿床和次生砂金矿床。脉矿中的金称山金，砂矿中的金称砂金。砂金生于河流溪涧的水砂或冲积层的砂石中，经水淘洗即可收集到。山金的开采需要丰富的经验，找到金矿脉苗很难，掘坑采集也不容易，故山金的开采较砂金晚得多。20 世纪以前多开采砂金，20 世纪 70 年代世界山金产量已超过砂金，占总产量的 $65\% \sim 75\%$ 。

公元前 3000—前 2000 年，埃及人已知道并开始使用金。在中国，人们认识并利用黄金的年代最迟始于夏代。在甘肃玉门的火烧沟遗址中曾出土过金鼻饮和金耳环等，火烧沟遗址的年代相当于中原地区的夏代，即公元前 1600 年前。在辽宁、河北等地的夏家店下层文化遗址也曾出土过金耳环。《尚书·禹贡》曾提到：“厥贡惟金三品”，汉代孔安国注曰：三品即金银铜也。《史记·平准书》中写道：“虞夏之币，金为三品，或黄，或白，或赤。”即司马迁认为夏虞时代，金、银、铜已用作货币。根据目前已知的考古资料，商代的许多遗址墓葬都出土有金器。例如，河北藁城台西村商代中期遗址、河南辉县商代墓中都出土了金叶；北京平谷商代墓葬中出土了包括臂钏、耳环、笄（发簪）等一批金器。这些发现足以说明商代的中国先民采集金制作装饰品已不罕见。战国时期的金器物、金饰品加工工艺已很成熟（见图 9-9）。



(a) 战国时金钗
(中山王墓出土)



(b) 战国时带盖金盒
(湖北随州曾侯乙墓出土)



(c) 战国时鹰形金冠饰
(内蒙古杭锦旗出土)

图 9-9 战国时期的金属制品

在自然界中，与黄金矿相似的矿物主要有黄铁矿和黄铜矿。怎样区分它们，人们的经验是：“金入于猛火，色不夺精光”的高温氧化方法。由于炼金的缘故，方士对此有较多研究，并积累了一些经验。例如，东汉末年的炼丹家狐刚子所撰的《出金矿图录》，就是我国现存最早的一部金矿地质与冶金学的专著。它收录了当时人们对金矿及其冶炼的认识，书中指出应用晶体形态、颜色及高温来区别金矿与黄铁矿的方法。针对不同的金矿，提出不同的冶炼工艺：出水金矿法（将淘金所得的砂金进一步与砂石、与银分离的方法）、出山金矿法（通过相应的复杂熔炼、造渣手段去除山金中众多的杂质的方法）。特别是首次记录了冶炼金或银的“吹灰法”。

关于金的提纯，古代常采用的方法是用汞“勾金”，即先将金与汞生成金汞齐，再将汞氧化而与金分离。这与鎏金的原理是一样的。利用焰色反应来鉴别真金与伪金，也是古代方士在实践中摸索出来的。至于检验黄金的成色，人们起初是利用试金石，后来至迟在 12 世纪的南宋，才发展到利用金等子（一系列成色不同的黄金标准试样）在试金石上划痕对比的方法。南宋张世南在《游宦纪闻》中记载了人们已用此法。欧洲大约直到 16 世纪才创造出类似的“金针系列试验法”。

除了通过熔铸技术来制造金器外，由于金的珍贵，人们更常见的利用金的方法是包金和鎏金。所谓包金即是利用黄金的极好延展性，将其捶锻成金箔，附着在铜器等器物表面，制成包金物品。河南安阳殷墟中不仅出土有重五十多克的金块，还出土有厚度仅为 0.01 毫米左右的金箔，金相鉴定表明，这金箔是经捶打加工和退火处理的。此后的西周墓葬中多有包金的器物出土，例如，在河南浚县辛村西周的古墓中，不仅有箍于矛柄的金叶出土，还有两件兽头形铜器，其头上包金薄且匀，表明包金工艺比较成熟了。春秋战国时期，出土的包金器物就更多了，尽管包金器物大多为小件，但从附着程度来看，技术又有进步，即有些器物使用了较好的黏着剂。

鎏金是我国古代在金属器物上镀金的一种常用方法。它起始于战国，汉代称其为“金涂”“黄涂”。先将金与水银生成金汞齐，再将其涂在铜或银的器表上，然后加热使水银蒸发，金就附着在器物表面不脱落。鎏银是同样的道理和方法。关于金汞齐，东汉炼丹家魏伯阳在其著的《周易参同契》中有所记载。关于鎏金技术则见于南朝陶弘景的话：“水银……能消金、银使成为泥，人以镀物是也。”这个记载较鎏金器物的出现晚了 8 个世纪。早期的鎏金实物以小型鎏金铜器为多。到了汉代，出土的鎏金器物不仅地域广、数量多，而且还有不少大件的铜器，表明鎏金技术已发展到很高水平。最具代表的产物就是河北满城汉墓出土的造型优美的鎏金长信宫

灯（见图 9-10）。从此以后，鎏金技术的应用日趋广泛成熟，制造出许多艺术精品（见图 9-11），且传承至今。



图 9-10 鎏金长信宫灯（河北满城汉墓出土）



图 9-11 西汉鎏金铜马

鎏金技术的大致过程如下：

(1) 制备金泥 将干净的、成色好的金块捶成金箔似的薄片，剪成很细的丝状，放入已加热烧红（约 400°C ）的坩埚中，随后加入 $5\sim 7$ 倍的水银（若金叶厚，水银的比例可稍大些）。再用火钳夹起坩埚，离开火炉，微微摇动；另用无烟木炭棍插入坩埚内搅动，黄金开始溶解；这时部分水银蒸发而冒出浓白色的烟，直到白烟下沉，坩埚中的水银冒出很多小泡，黄金全部被水银溶解了。然后，将此溶液倒入瓷盒冷水中，溶液冷却沉到盒底，这就是浓稠如泥、白中带灰的“金泥”。金泥细腻、不流滚，捏挤它会发出吱吱响声。质量好的金泥长久保存，不变质，可随时取用。

(2) 准备工具和清理坯件 将一根铜棍前端捶扁，略翘起，再将打扁翘起部分磨光打滑，用热酸梅汤涂抹该端，然后浸入水银内，反复多次，直至该端蘸满水银后再晾干。这就是“金棍”——鎏金的主要工具。在鎏金前，坯件必须进行认真的清理。一是将表面打磨干净；二是用弱酸液（如乌梅水、杏干水等）去除表面的氧化物。这样才能保证鎏金的效果和牢固耐久。

(3) 抹金 用“金棍”蘸起“金泥”，再蘸 70% 的浓硝酸水（古代用盐、矾等量混合的溶液），将其涂到坯件表面，涂抹要平实、周密、均匀。反复多次涂抹金泥，直到把整个器物全部涂盖。另用细漆刷（棕刷），蘸 50% 的稀硝酸水，把表面的“金泥”刷匀，边抹、边推、边压。这种推压的手法称之为“拴”，“三分抹，七分拴”表明“拴”是鎏金工艺中的重要环节，是保证鎏金致密和结合紧密的技术关键。

(4) 开金 即通过高温烘烤，蒸发掉金泥中的水银，使黄金紧贴在器物表面的过程。根据器物的形状和大小，筑成相应的装有白木炭的火炉，必须配备有鼓风和

排风装置，点火烘烤后，当有部分白烟冒起即撤火，用硬棕刷捶打器表，使黄金仍保留在器表上，捶打到器物稍变凉，水银停止蒸发时，再点火烘烤、再捶打，如此三四次，一次比一次温度高，直到用水吹到上面滚下水珠时为止。因为“金泥”在较高温度时，水银大量蒸发变成气体，部分接触冷空气后凝结在表面上，所以撤火后立即用棉花在器表按擦，一方面擦除水银，另一方面按擦可使黄金更紧地贴在器表。就在不断按擦中，可以看到原先被“金泥”覆盖的表面，已逐渐由白变成淡黄、金黄，直烤到水银气化净毕，黄金完全呈现在器表。如果有金泥抹漏的地方，这时则现出一道道黑紫色。在开金烘烤过程和上面制备金泥的过程都要注意防止吸入汞蒸气而中毒。

(5) 清洗和找色 开金后的镀件必须用酸梅水等弱酸水进行表面清洗。当由于抹金的厚薄不均匀而呈现色泽上不一致时，则可通过局部抹金泥和烘烤，使整体为一色。

(6) 压光 由于上述鎏金操作采用手工涂抹，表面涂得不够均匀是难免的，加上开金中水银蒸发很可能在器表上出现微小空隙。为了克服上述缺陷，使镀金牢固耐久、金泽光匀，工匠增加一道“压光”工序。使用玛瑙做成的压子，沿着鎏金表面顺序进行磨压。这道工序较为细致、费时，不仅要反复磨压多次，而且磨压要走向有序，才能愈稳压愈细致，效果愈好。

二、银的冶炼

自然界存在的含银 90% 以上的银矿，古代称其为“生银”，即未经烹炼的金属银。这是一种次生矿，比较少见，主要存在于铅银矿上部氧化带中。生银的形状有三种：一是呈树枝状的自然牙、天生牙、龙芽等；二是呈乱丝状、丝须状的老翁须、龙须；三是状如硬锡，呈片磷状或块状。我国早期的银制品可能都是由自然银加工而得。战国时期银制品的加工技术已很成熟，图 9-12 就是当时的银制品。



图 9-12 战国时银虎、银双虎（陕西神木出土）

由于天然金中多少总含有一些银，有的含银高达 20% 以上，因此炼金的同时也可以炼得银。这是古代炼银的第二条途径。古人称上述银金矿为“黄银”或“淡金”。

一般该矿中银的含量在 50% 以下，金的含量在 50% 以上，故呈黄色，随着银含量的增加而颜色变淡。古籍《山海经·西山经》和北魏郦道元的《水经注》中对此都有描述。

为调节硬度和色调，在以黄金为原料铸器或锻造饰品时，有些工匠会有意往金中添加银或铜。还有人故意将银渗入金中，以低成色者欺人。自古以来，一些人，特别是炼金者都十分关注金银的分离技术，一是炼制纯金纯银的需要，二是鉴别金银成色的要求。东汉炼丹家狐刚子在《出金矿图录》中就介绍了分离金银的两种方法：黄矾-树脂法和矾盐法。前者以黄矾（硫酸铜）与胡同律（胡杨分泌的树脂，有机物，可作还原剂）作用，产生硫黄。硫黄在加热中很容易与银反应生成色黑、质脆的硫化银，从而将金箔中的银除掉。后者用黄矾和食盐与不纯的黄金一起进行热处理，能使其中混杂的银及铅转变为易熔的氯化银和氯化铅而渗入灰中，使金银得以分离。

黄矾-树脂法中的黄矾和胡同律，若直接以硫黄代之，该法就演进为硫黄法。硫黄法虽在汉代炼丹术著作中已露端倪，而十分明确地载入炼丹术著作却在宋代。成书于宋代的《修炼大丹要旨》中的“分庚银法”就是硫黄法。它利用硫与银生成硫化银以达到金银分离。这种方法中由于还用了硝、矾、食盐等物质，所以反应过程还有氧化银的生成。元明时期，民间出现了只用硫黄一物的更为简易的分离金银的方法：先利用银与硫生成浮在金上面的黑色硫化银，取出硫化银后，再用木炭将银还原出来。元末明初的《墨娥小录》对此法的原理、步骤、现象都作了清楚的介绍。

在上述的矾盐法中，若加入硝石，就演进出新的矾硝盐法。该法中矾、硝、食盐混合加热时会生成盐酸和硝酸，其作用接近于王水，能有效地溶解白银，而不能溶解黄金。最早记载此法的是南宋陈元靓的《事林广记·锻炼奇术》。明初曹昭的《格古要论》也记载了这种方法。若将此法中的食盐省去，就变成了“矾硝法”。矾、硝混合受热会产生硝酸，再用硝酸来溶解银。明末方以智在《物理小识》中记载的“罩金法”和“炸金法”就是这种矾硝法。

此外，还有一种利用硼砂与白银生成硼酸银的硼酸法。最完整地记载此法的是明代宋应星的《天工开物·五金》，此方法能定量地回收白银。

由于大部分银都是伴生在多金属的矿体中，故银的炼取主要来自含银方铅矿、含银铜矿及单生银的辉银矿、角银矿。前两者都有明亮的金属光泽和极大密度，易发现识别。先秦著作《管子·轻重十》云：“上有铅者，其下有银，此山之见荣者也”，古人认为铅是“银母”。《山海经·中山经》中云：“铜山其上多金银铁”，有了找矿实践经验积累，古人找到上述银矿就不是难事了。自然界中单生银矿比较少见，被古人称为“礁”的辉银矿，其颜色常呈灰黑色，形状一般为树枝状或丝状，也有土块状，寻找它就比较困难。上述矿物的处理都是先行焙烧冶炼，得到含银铅

(铜)锭，再将其分离，用灰吹法提银。

金银的炼取常用灰吹法，其原理是金银易熔于铅，而铅又易被氧化成 PbO ， PbO 则可被排除或被炉灰所吸收，从而得到提纯的金银。记载灰吹法的最早文献是东汉炼丹家狐刚子的《出金矿图录·出矿银法》。此后的记载不断，繁简不一，以宋代的最为详尽。北宋苏颂的《图经本草》、南宋赵彦卫的《云麓漫钞》、南宋洪咨夔的《大冶赋》、南宋陈百朋的《龙泉志》（转引自陆容的《菽园杂记》）、宋应星的《天工开物》（见图 9-13）等都有记述。其中，从含银铜矿中提取银是明显的新技术，这与当时大量炼铜密切相关，也显示灰吹法在发展。

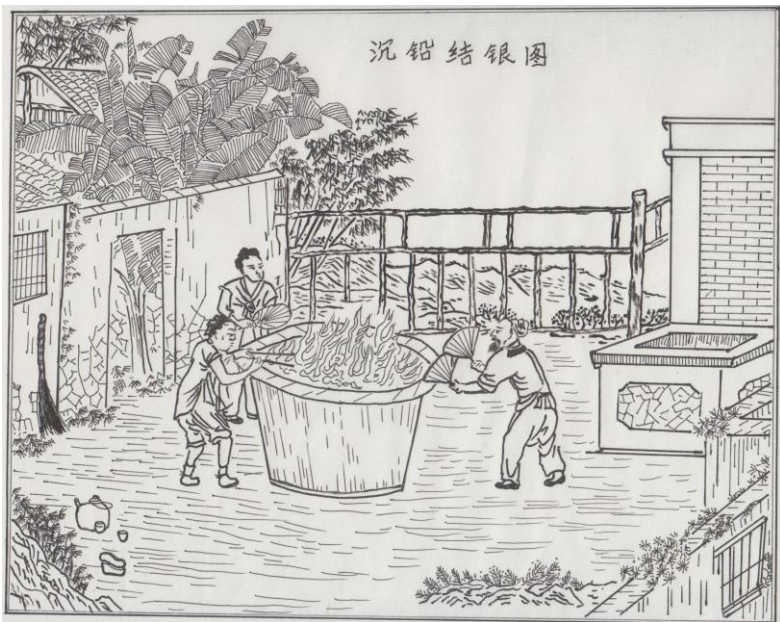


图 9-13 《天工开物》中灰吹法炼银插图

灰吹法的具体操作如下：

第一步是熔矿结银铅。即将经过处理的银精矿（经过舂碾、淘洗，去除砂石等杂质的矿体）与金属铅或方铅矿按一定比例混合（若是铅银共生矿则可以不加铅），然后以木炭为燃料，放入熔炉焙烧，待里面的矿物熔化成团沉于炉底（高温下铅银互熔，而铅的密度大，会携银沉归炉底）。这样沉底的银铅坨就能与其他杂质分离，银也就富集在坨里。

第二步是沉铅结银。即将冷却后的银铅坨从熔炉中取出，放置在灰坑中（或煎炉中），底铺炉灰或草灰，周围用木炭叠架，鼓风焙烧，银铅坨会熔化。铅先氧化沉于炉底，变成黄色粉末状氧化铅（俗称“密陀僧”或“黄丹”）；银则富集在炭灰表面。这样就获得了初步提纯的银。若要提高银的纯度，重复以上操作即可。

在西方的许多地方，他们提纯银的主要方法是混汞法（又称“汞引法”或“汞齐法”）。其原理是：利用汞和银易于结合的特性，在银精矿中加入适量的汞，生成银汞齐将银溶出；再利用汞和银的沸点差异，蒸汞留银，实现汞银分离。古罗马博物学家普林尼在其公元1世纪著述的《博物志》中介绍了这一技术。该技术在欧洲一直流传，并传到美洲，推广到世界许多地方。

三、炼汞技术

中国炼丹术以“丹砂化黄金”为起点。丹砂即天然的红色硫化汞。唐代辰州一带所产丹砂质地最精，故人们又称其为辰砂。丹砂在炼丹术中别名、隐名极多，既表明其神秘的一面，又反映其受重视的程度。加上汞又显示了“点铜成银，点银成金”的“神通”，故汞化学就成为中国炼丹术核心内容之一。从文献资料来看，我国先民至迟在公元前7世纪的春秋时期已开始使用汞（水银）了。从春秋时期一直到宋代，在帝王和贵族大臣的墓穴中常常灌有水银。唐代李泰（唐太宗第四子，封魏王）的《括地志》说：“齐恒公（公元前642年卒）墓在临淄县南二十一里牛山上，亦名鼎足山，一名牛首岗，一所二坟。晋永嘉人发之，初得版，次得水银池。”司马迁在《史记·秦始皇本纪》中也说秦始皇陵“以水银为百川江河大海”。

古代所用的水银有天然和人工炼制的两种来源。关于天然水银，南朝陶弘景在《本草集经注》中说：“今水银有生熟。此云生符（涪）陵平土者是出朱砂腹中，亦别出沙地，皆青白色，最胜。”南宋周去非在《岭外代答》中也说：“邕州右江溪涧，归德州大秀墟，有一丹穴，真汞出焉。穴中有一石壁，人先鉴窍，方二三寸许，以一药涂之，有顷，真汞自然滴出，每取不过半两许。”据现代地质科学考察，我国不少地区确有天然水银存在。

我国人工炼制水银始于战国时期。根据北京大学赵匡华教授研究，认为其方法主要有四种：低温焙烧法、下火上凝法、上火下凝法、蒸馏法。

（1）低温焙烧法 这是最初的炼汞法。西汉刘安的《淮南万毕术》、东汉的《神农本草经》、西晋张华的《博物志》、东晋葛洪的《抱朴子·内篇·金丹》、南朝陶弘景的《本草经集注》都说朱砂烧炼得水银，但都没有讲具体的工艺。只有唐人所辑的《黄帝九鼎神丹经诀》才对低温焙烧炼汞作了简短的描述和记录。这一方法缺点较明显，一是硫化汞分解较慢，产量低；二是生成的水银会有蒸发，不仅损失大，还易使操作者汞中毒。所以在汉晋以后这种方法逐渐被密闭高温分解的方法所取代。

（2）下火上凝法 东汉末年炼丹家发明的炼汞法。这方法是在密闭的铁质或土制的釜中加热丹砂，下釜放置丹砂和能促使丹砂分解的物质，如黄矾、猪脂、酥油、梔子、胡同律等含碳物质，上釜倒覆在上面，再以盐泥合缝。当加热下釜后，丹砂分解出的水银蒸气升至温度较低的上釜内壁而凝聚。对此法，东汉末年的孤刚子在

《五金粉图诀》中作了较详细的记载。这方法一直到唐代仍为炼丹家所采用。下火上凝法有一个大缺点，即凝结在上釜内壁的水银，聚集多了会坠落，必须不时地开釜扫取水银，很麻烦。

(3) 上火下凝法 大约在唐代中期炼丹家发明的炼汞法。这种方法是在炼汞装置上部加热丹砂，生成的水银凝结在温度较低的装置下部，这样就克服了下火上凝法的缺点，提高了工效。这种方法所用的装置有三种类型：竹筒式(见图9-14)、石榴罐式(见图9-15)和未济炉(见图9-16)。唐代陈少微的《大洞炼真宝经九还金丹炒诀》清楚地记述了竹筒式炼汞装置和方法。未济式炼汞法最早见于北宋苏颂的《本草图经》。宋人撰的《修炼大丹要旨》也详细地记载了此法。南宋周去非在《岭外代答》中所记载的广西壮族民间当时采用的炼汞法，也属于未济式法。这种方法在元明时期仍被普遍采用，《墨娥小录》、《本草纲目》等著作都对它作了介绍。明初刘文泰在《本草品汇精要》中的介绍比较详细和准确。他指出要以阳城罐(炼丹术和制药的一种专门器具)，由上下相合的两罐构成了反应器，上罐置丹砂和还原剂，下罐储水，中间以带小孔的铁片相隔，此铁片既可防止反应物坠落，又能让水银流至下罐。两口相接处用盐泥合缝。下罐埋于土中，上罐可用火煨。

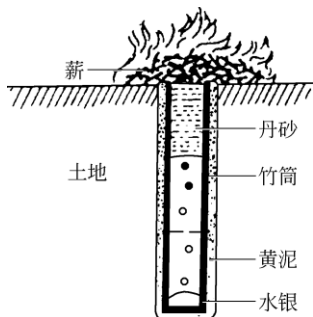
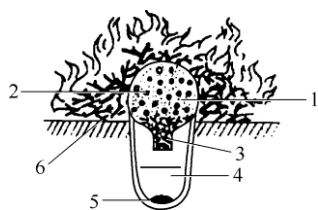


图9-14 竹筒炼汞示意图



1—辰砂；2—红铜珠；3—瓷片；
4—醋；5—水银；6—地面

图9-15 石榴罐炼汞示意图

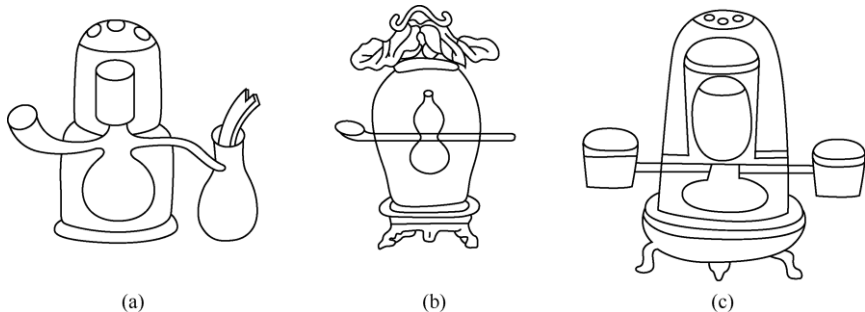


图9-16 未济式丹炉

注：(a)、(b)摘自《金华冲碧丹经秘旨》，(c)摘自《稚川真人校证术》

(4) 蒸馏法 到了宋代,开始出现抽砂炼汞的蒸馏装置,汞的生产规模有了明显扩大。宋代吴悞在《丹房须知》(1163年成书)中,描绘了这种“抽汞之器”。现存关于蒸馏法升炼水银的最早文字记载是元末明初成书的《墨娥小录》。该书作者还把未济式炼汞法与蒸馏法的产率作了对比,结果是前者“大抵朱砂一两,止有真汞三钱”,而蒸馏法“每两可取七钱”。蒸馏法升炼水银的操作简单、产率高,适于大规模生产,因此得到了推广。宋应星认识到蒸馏法的优点,所以在《天工开物·丹青》中只记录了蒸馏法升炼水银:“凡升水银,或用嫩白次砂,或用缸中跌出浮面二朱,水和搓成大盘条。每三十斤入一釜内升汞,其下炭质亦用三十斤。凡升汞,上盖一釜,釜当中留一小孔,釜傍盐泥紧固。釜上用铁打成一曲弓溜管,其管用麻绳密缠通梢,仍用盐泥涂固。煅火之时,曲溜一头插入釜中通气(插处一丝固密),一头以中罐注水两碗,插曲溜尾在内,釜中之气达于罐中之水面止。共煅五个时辰,其中砂末尽化成汞,布于满釜。冷定一日,取出扫下。此最妙玄,化全部天机也。”其设备装置如图9-17和图9-18所示。

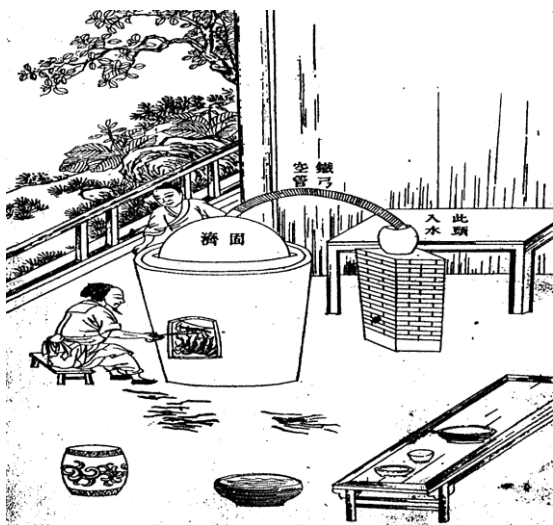


图 9-17 升炼水银(《天工开物》插图)

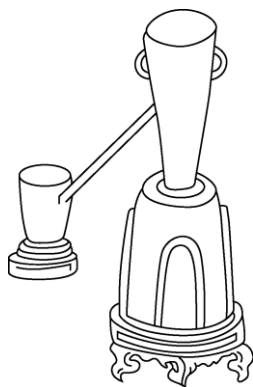


图 9-18 飞汞炉

时至近代,由于各地经济、科技发展的不平衡,在一些经济落后的偏僻山区,如在20世纪50年代贵州黔东一带,土法炼汞中仍有沿用下火上凝式、上火下凝式、未济式炼汞法及蒸馏法等传统技术的踪迹。

四、炼锡技术

主要锡矿石是锡石(SnO_2)。锡矿有山锡和水锡两种,都属砂锡。前者为坡积矿床砂锡,后者是冲积矿床砂锡。砂锡相对密度为6.8~7.1,所以容易淘洗富集。

熔点低（仅为 232°C ），冶炼较易。早在青铜时代，人类已开采冶炼锡了，故金属锡也是最早被利用的金属之一。只是在起初阶段，由于采用共生矿，人们在炼制铜时很自然地引入锡。后来才被单独冶炼成锡锭、铸器或配制青铜。

早期金属锡的器物至今只有在殷商墓葬中出现过。据说安阳殷墟小屯曾出土过成块的锡锭，大司空村出土过锡戈，洛阳东郊也出土过殷商的铅、锡器，因未经检验，暂无法定论。由于锡器在低于 13.2°C 的温度下会发生“锡疫”，即白锡会逐渐变成粉末状的灰锡，因此早期的锡器很难保存下来，造成出土的早期锡器稀少。但是根据青铜合炼的工艺水平及出土的殷商镀锡铜器，可以肯定在商代中期以后，中国先民已掌握了冶炼锡的技术。

在中国古代关于炼锡技术的记载不多，其中一个重要的原因是铅锡不分。例如，在《周礼·考工记》中关于青铜配制的“六齐规律”就是铅锡不分。古代文献直到宋代，仍出现铅锡不分现象，如《宋史·食货志》中，称铅为“黑锡”，锡为“白锡”。然而对于工匠而言，锡铅还是分得清的。据对殷墟妇好墓和殷墟西区出土的青铜器成分的测定情况，可以发现铅青铜主要出现在地位较低的小贵族或平民的墓中，而王室的墓中则以锡青铜为主。锡除部分用作合炼青铜外，制造日用锡器也较多。冶炼锡矿较详细的文献是明代宋应星的《天工开物·五金》（参见图 9-19）：“凡炼煎亦用洪炉。入砂数百斤，丛架子炭亦数百斤，鼓鞴熔化。火力已到，砂不即熔，用铅少许勾引，方始沛然流注。或有用人家炒锡剩灰勾引者。其炉底炭末、瓷灰铺作平池，傍安铁管小槽道，熔时流出炉外低池。其质初出洁白，然过刚，承锤即拆裂。入铅制柔，方充造器用。售者杂铅太多，欲取净则熔化，入醋淬八、九度，铅尽化灰而去。此锡唯此道。”



图 9-19 《天工开物》记载的炼锡炉
（明崇祯十年刻本）

根据北京科技大学李延祥和钱币博物馆周卫荣等人对广西贺县铁屎岭宋代铸钱遗址出土的炉渣的研究，他们认为当时已采用近代通行的“两步法”炼锡。推广发展出这种炼锡工艺是因为此时在炼锡工艺的选择上，一直存在产品的纯度和回收率之间的矛盾。若在熔炼中让绝大部分锡被还原出来，即保持较高的回收率，那么由于锡和铁的还原条件相近，必然有较多的铁被同时还原出来，从而降低了锡的纯度。解决矛盾的办法就是采用了两次熔炼，即“两步法”。第一次熔炼在较弱的还原气氛下把部分锡还原出来，余下的锡仍以氧化物形式留在炉渣中。第二次熔炼在较强的还原气氛下对第一次熔炼富锡的炉渣进行熔炼，获得铁和锡的合金（硬头），其炉渣含锡量较低即可抛弃。第二次熔炼所得的“硬头”返回到第一次熔炼中，其中的铁可充当还原剂而还原出更多的锡。这一工艺既保证了锡的纯度，又保证了锡的回收率。

近代的云南个旧，广西贺州、富川、钟山及南丹等地都是我国重要的产锡矿区，其沿用的炼锡工艺就是由《天工开物》里所描述的技术发展而来。个旧的炼锡工匠总结其炼锡经验云：“头矿二炭三扯火”，即炼锡中首先要求入炉的矿砂品位应为50%~60%，若品位过低，杂质过多，势必影响产品质量；其次冶炼用的木炭也应保证质量，否则火力不足，冶炼不尽；再者鼓风强度也很重要，若风力不足，即便矿炭俱佳也难取得高效的成果。由此可见，在中国古代的炼锡技术中，矿砂、木炭质量和鼓风强度是冶炼效率高低的關鍵。

近代中国的炼锡技术传播到东南亚产锡矿区，对他们的炼锡技术提高和锡业发展有很大的促进。

五、炼铅技术

主要的铅矿石为方铅矿。由于铅的熔点仅有327℃，较易冶炼，因此只在木柴堆上砌上方铅矿，就可将铅熔出在地上形成一摊铅板。1977年在内蒙古昭乌达盟敖汉旗大甸子村属夏家店下层文化（相当于夏代晚期）的遗址中曾发现一枚铅质仿币，含铅量约90%，含锡约9%，含铁约1%。另外还有一件含铅也在90%的权杖首。它们是迄今发现的年代最早的铅制品。出土的夏代和商代早、中期的铅仍很少，可以认为那时冶铅生产尚在初始阶段。到了殷商时期，伴随青铜冶炼技术的发展，冶铅生产有了很大变化。那时期的墓葬中出土了较多的铅卣、铅爵、铅觚、铅戈等。例如，在安阳殷墟西区的墓葬中出土了五十多件铅质礼器和兵器，经测定的4件铅礼器，含铅量均在99%左右。在安阳大司空村曾出土过1件铅爵、1件铅觚、8件铅戈。在洛阳东郊商代遗址中出土过3件铅戈。这些资料表明，殷商时期炼铅技术有了明显的进步和普及，促使青铜冶炼工艺由初始的矿石混合冶炼发展到分别炼出铜、铅、锡后，再按一定配比熔炼青铜的较高水平。到了春秋战国时期，铅已普遍用于某些生活用具及礼器的制造。

由于伴生辉银矿达到一定数量的方铅矿是炼银的主要原料，又因为铅银的共生关系，灰吹法提银必须有铅的参与，因此古代文献中炼铅与提银总是密切相关。又由于银的经济价值远高于铅，这些相关文献中都是偏重炼银的记述，炼铅技术的记载往往在提银工序之中一笔带过。明代关于铅银矿产及冶炼技术的文献记载最多。人们最熟悉的是宋应星的《天工开物·五金》的介绍：“凡产铅山穴，繁于铜、锡。其质有三种：一出银矿中，包孕白银，初炼和银成团，再炼脱银沉底，曰银矿铅。此铅云南为盛。一出铜矿中，入洪炉炼化，铅岩出，铜后随，曰铜山铅。此铅贵州为盛。一出单生铅穴，取者穴山石，挟油灯寻脉，曲折如采银矿。取出淘洗煎炼，名曰草节铅。此铅蜀中嘉、利等州为盛。其余雅州出钓脚铅，形加皂荚子，又如蝌蚪子，生山涧沙中；广信郡上饶、饶郡乐平出杂铜铅；剑州出阴平铅，难以枚举。”“凡银矿中铅，炼铅成底，炼底复成铅。草节铅单入洪炉煎炼，炉傍通管，注入长条土槽内，俗名扁担铅，亦曰出山铅，所以别于凡银炉内频经煎炼者。”

炼铜用的焙烧炉、冶炼炉、坩埚炉都可以用来炼铅，其中最常见的是敞炉炼铅。如图 9-20 所示。

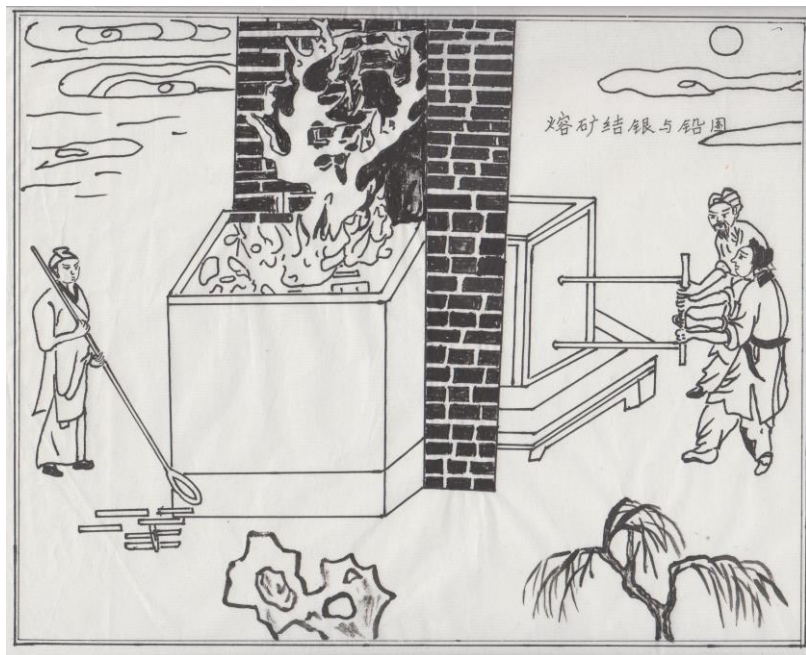


图 9-20 《天工开物》中炼铅炉的插图

宋应星是这样描述它的：“凡礁砂入炉先行拣净淘洗。其炉土筑巨墩，高五尺许，底铺瓷屑炭灰，每炉受礁砂二石，用栗木炭二百斤周遭丛架，靠炉砌砖墙一垛，高阔皆丈余，风箱安置墙背，合两三人之力，带拽透管鼓风。用墙以抵炎热，鼓鞴

之人方可安身。炭尽之时，以长铁叉添入。风火力到，礁砂熔化成团。此时，银隐铅中，尚未出脱。计礁砂二石熔出团约重百斤。冷定取出。”然后将熔团和炉底一起放进分金炉的土甑内熔炼，铅首先熔化，就低流出（见图 9-21）。剩下的铜和黏带的银可用铁条分拨开来。

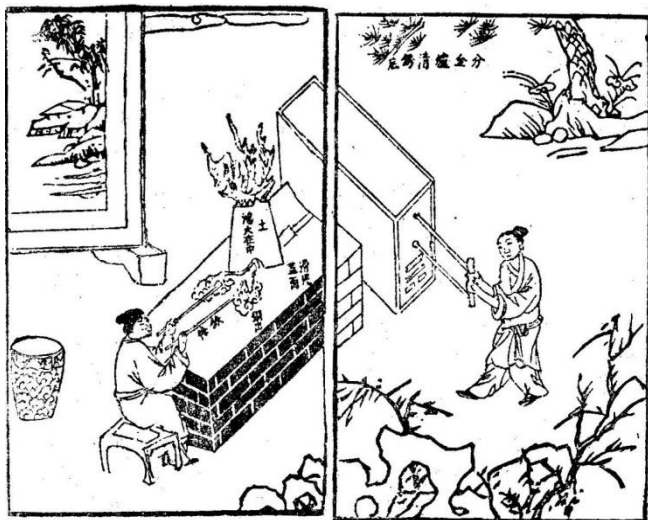


图 9-21 《天工开物》所描绘的分金炉

第三节 燃料化工（煤、石油、天然气）

煤、石油、天然气自古至今都被视为重要的自然资源，因为它们都是传统能源的核心组成部分。能源是可以提供能量的自然资源，也是人类赖以生存、社会赖以发展的物质基础。自从远古先民利用柴薪作为第一种自然能以来，延续至今，虽然燃烧柴薪取能的现象在广大乡村仍很普遍，但是随着生产力的发展、技术的进步，人们已认识到过度地砍伐植被是对自然界的掠夺，对人类自身生存环境的破坏更是苦不堪言。使用煤、石油、天然气作为替代柴薪的能源是城市建设，特别是工业发展以后的主要出路。以冶金工业和纺织工业机械化为主体的第一次工业革命在英国起始，继后又席卷了美、德、法、俄、日等国，蒸汽机推广应用于新兴的铁路和海运部门，促使煤炭工业迅速崛起。在 19 世纪，煤炭已成为资本主义工业化的主要动力资源，世界上能源结构发生了第一次大转变。

19 世纪中叶，人类开发了二次能源（原煤、原油、天然气等一次能源经过加工或转换而得的能源）——电能。科学家通过对电磁感应现象的实验和理论研究，发明了以蒸汽机为动力的发电机。电能因传输和使用方便，又易于转化为其他形式

的能，成为人类现代文明的首要物质基础。火电厂的大规模建设，需要大量煤炭供应，进一步促进了世界能源结构进入煤炭时期。19世纪后期，以汽油、柴油为燃料的内燃机的发明，并将它广泛应用于汽车、机车、轮船、拖拉机、飞机及发电机，极大地促进了石油勘探和开发技术，美国、俄罗斯等国相继开发石油、天然气资源，建立石油工业。到了第一次世界大战之后，在发达国家的能源结构中，石油、天然气的比重迅速上升，约在20世纪中叶，超过了煤炭，世界能源结构格局开始了第二次转变。总之，在传统能源中，煤炭、石油、天然气的重要地位是不容置疑的。

煤、石油、天然气虽然是主要的燃料，但随着化学的发展，19世纪中叶通过对炼焦中难以处理的煤焦油的研究和开发，发现它可以成为有机合成染料或医药的工业原料，从而身价百倍，由此发展出煤化工。此后随着有机合成工业的发展，特别是合成氨工业和高分子合成工业的建立，石油、天然气也成为化工发展的重要原料。由此石油化工也成为现代化工的重要组成部分。煤、石油、天然气的综合开发，已成为当今化工部门中有机原料工业的核心组成。

一、煤炭的开采和利用

木炭虽然是冶炼金属的好燃料，但当冶金生产发展到一定规模后，木炭的供求成为一个沉重的负担。例如，古代冶铁一吨至少需求三四吨木炭，意味着大片森林将被砍伐，焙烧加工成木炭。因此冶金，特别是冶铁发展的必由之路是用煤取代木炭。我国煤矿资源丰富，开发利用煤炭可以追溯到新石器时代晚期。1978年在辽宁沈阳新石器时代的新乐遗址，出土煤玉（又名煤精）雕成的装饰品46件。此后发现出土煤雕多处，例如，在陕西宝鸡茹家庄两座西周古墓中，就出土用煤玉雕成的环状装饰品——玦200余枚。煤玉夹生于个别煤层内，说明中国先民在很早已发现煤炭，并取其精华而制作工艺品。

尽管发现煤玉的可燃功能不难，但是在古代很长一段时间里，可能由于多种原因，人们并没有专门采挖煤炭作为燃料。直到西汉，《山海经》中提到了石涅。它可能就是指石炭（煤的古代称谓之一）。河南巩县铁生沟、郑州古荥、山东平陵等地的汉代炼铁遗址不仅发现了炼炉、熔炉和锻炉数十座，还出土有作为燃料的煤块和煤饼。这些考古发现可以作为“石炭为薪之始于汉”的证据。但是也应看到，河南省15处汉代冶铁遗址中，仅有巩县铁生沟和郑州古荥两处遗址发现了煤块和煤饼，其余13处则未有同样发现。这只能说明当时用煤炼铁仍不是普遍现象。

最早记载用煤炼铁的是北魏酈道元的《水经注·河水篇》。它引用了释氏《西域记》曰：“屈茨北二百里，有山。夜则火光，昼日但烟，人取此山石炭，冶此出铁，恒充三十六国用。”屈茨即龟兹，今新疆库车县，库车-拜城煤田含煤5~8层，煤层厚13~23.5米。此记载应是可信的。冶铁用煤在宋代是相当普遍的。例如，谢维新《合璧事类》说：“丰城、萍乡二县，皆产石炭于山间，掘土黑色可燃。有

火而无焰，作磺（硫）黄气。既销，则成白灰。”由此可见，宋代的丰城、萍乡两个地区的煤矿虽已发现，但还没有大举开采。从河南鹤壁市的北宋古煤矿遗址来看，北宋的采煤工程已有相当的规模。这个遗址有直径 2.5 米的竖井矿口，深达 6 米，依煤层延伸开掘巷道，其中较长的四条巷道总长达 500 余米。从采煤区的分布来看，当时已运用了先内后外逐步撤退的“跳格式”采掘方法。在遗址中还发现了排除地下积水的排水井及井口上的木制辘轳等，可以窥见当时的采煤技术。北宋元丰元年（1078 年）大文豪苏轼时任徐州太守，当他获知在徐州西南发现煤矿后，高兴地写下《石炭》一诗，描述了当时徐州开采煤矿并用煤炼铁的情景，诗的前引：“彭城旧无石炭，元丰元年十二月，始遣人访获于州之西南白土镇之北，以冶铁作兵，犀利胜常云。”表明发现煤矿的意义所在。诗的前四句的大意是天冷时百姓无燃料取暖之苦，中间几句说找到了大煤矿，大家高兴地前去观看，见煤炭烧得好用。后四句说不必再用木材，而可用煤炭来冶炼，冶出好铁，铸得百炼刀。可见当时人们已普遍认识到煤对于冶铁是非常重要的物资。用煤冶铁是冶炼技术上一项重大的革新。

宋代的采煤矿区在今陕西、山西、河南、河北、山东等都有，朝廷还设有专门的管理机构。通过对唐宋以后众多铁器、铁线、铁塔及铁狮、铁牛等多种方法的检测，发现公元 10 世纪以后的部分生铁含硫较高，比汉代生铁含硫量高出数十倍，表明这部分生铁是用煤冶炼的。用煤取代木炭炼铁不仅解除了燃料短缺之忧，降低了成本，而且煤的火力强，燃烧温度高，提高了冶铁效率。当然对冶炼技术要求也相应较高，首要必须强化鼓风，其次由于煤中有有机硫化物及无机硫酸盐含量较高，炉渣脱硫能力又低，自然会增加产品的含硫量，同时铁中硅含量也会增加。13 世纪末，马可波罗来到中国，见到了民间广泛用一种黑石头（煤）作燃料，感到十分惊奇。在欧洲直到 18 世纪 40 年代才普遍用煤炼铁，比中国晚多了。

1961 年，在广东新会发掘了南宋咸淳六年（1270 年）前后的炼铁遗址，在遗址中除发现炉渣、石灰石、矿石外，还有焦炭出土。据上述发现，有学者认为：“至迟在公元 4 世纪（东晋），高炉已广泛用煤炼铁。而在 1270 年前后进而发明焦炭，并使用焦炭炼铁。”由用煤炼铁发展到焦炭炼铁大约经历了 800 多年的孕育过程。

明确指出：“石炭即煤”，首见于明中叶陆深（1477—1544 年）的《燕闲录》：“石炭即煤也，东北人谓之楂，南人谓之煤，山西人谓之石炭。平是所产尤胜，坚硬而光，极有火力。”这时期将称谓统一起来，是因为关于介绍煤的种类、开采技术的书籍明显增多，例如，《本草纲目》、《天工开物》等许多著作都有煤的专门记载，阐明统一的称谓就显得十分必要。《天工开物》对古代的采煤技术作了较详细的记载，还有一幅形象地描绘明代南方挖煤的图（见图 9-22）。这种采煤方法虽然很简陋，但是它的一些基本思想和方法与现代的采煤法是一致的，其中采煤中的瓦



斯排空和巷道支护两项技术措施在当时都比外国先进。中国古代的采煤手工业，经历了宋、元、明朝约七百多年的发展，对于识别煤的种类及其开采技术已积累了丰富的经验，对此宋应星在《天工开物》中也有客观的叙述。



图 9-22 南方挖煤图（《天工开物》插图）

从将木材烧制成木炭中得到的启示，中国先民在南宋时已掌握了炼焦技术，在世界上是领先的。明代称焦炭为礁。它是采用某些类型的烟煤在隔绝空气条件下，经高温加热，除去其中某些挥发性成分，从而制得质硬多孔、发热量高的燃料。传统的炼焦方法是仿照烧炭工艺进行的。炼焦时依地挖坑，呈圆形或长方形，底部及四周铺设火道，上堆煤料，中间设有排气烟囱。煤料堆用水加灰、煤粉等覆盖。烟囱有的设有调节阀，待煤烧熔后亦封盖。成焦时间约 4~10 天，以“结为块”、“烟尽为度”。一般 100 吨煤出焦炭 55 吨。明代方以智在《物理小识》中记载了当时的煤焦技术：“煤则各处产之，臭者烧熔而闭之成石，再凿而入炉曰礁，可五日不灭火，殊为省力。”由于焦炭透气性、燃烧性俱佳，又除去了许多能挥发的杂质，适宜冶炼，对进一步提高产品的质量和产率都有重要作用。故由煤过渡到焦炭冶铁是冶炼技术又一大技术变革。英国人在 1709 年才试用焦炭炼铁，取得成功后得到大力推广。美国在 1765 年也开始炼焦冶铁。正是通过化学家对炼焦副产品——煤焦油的深入研究和综合利用，在德国和英国开发出以合成染料、医药、涂料、炸弹为出发点的有机合成工业，构成第二次技术革命的一翼，大展了煤化工的精彩宏图。

二、石油、天然气的开采和利用

(一) 石油

通常石油和天然气共存于地下岩体的孔隙或空洞中。个别接近地表的浅层油气，可能从某些裂缝中泄漏出来。这些泄漏出来的油气可分为油苗、气苗和沥青三种，都易于为古代的先民所识别。

考古学家在幼发拉底河两岸（今伊拉克）六千年前的古建筑中发现有利用沥青砂浆的迹象。这是利用石油的最早佐证。在同一地区的出土文物表明，当时沥青已被用作船体的防水剂、陶器的黏结剂等。沥青是随着流到地表的某种“喷泉”的渗出物。说明当时至少以沥青的形式，让石油发挥了作用。

在古希腊、古罗马、波斯的历史中，不难寻到利用石油的典故。希腊神话中的“生命之火”，可能就是指小亚细亚海滨上燃烧的石油气。在里海西岸的巴库地区，有大量石油溢出地表，极易连续燃烧。公元前1000年前信奉“拜火教”的印度、伊朗等国，千里迢迢地赶来，朝拜这里的“永恒之火”。在古希腊有一种称之为“希腊火”的火攻武器，就是点燃沾着石油的包裹抛向敌方，延烧敌方的人员和军械。从西西里岛上油泉中得到的石油，曾是罗马帝国时期的普通商品，用作灯油、医药及涂料。

中国的先民也是很早就利用石油了。根据对我国大地结构的研究，全国至少有31个含油区。其中有8个含油区的油气显示已有被利用的历史记载。下面仅以酒泉、鄂尔多斯两个含油区的相关文献来了解先民对石油、天然气的利用开发。

酒泉含油区位于河西走廊西北部，是个狭长形的边缘拗陷。著名的玉门油田即位于本区的西北端。西晋张华《博物志》卷九记载：“酒泉延寿县（今玉门市）南，山名火泉，火出如炬。”“火泉”即气苗，“火出如炬”就是天然气的燃烧现象。《续汉书·郡国志》酒泉延寿条下，刘昭注引《博物志》：“县南有山，石出泉水，大如管窾。其水有肥，如煮肉泊（汁）。漾漾永永（长流如水），如石凝膏，然（燃）之极明，不可食，县人谓之石漆。”这是对油苗的极好描述。北魏郦道元《水经注》卷三引《博物志》：“酒泉延寿县南，山出泉水，大如管，注地为沟，水有肥如肉汁。取著器中，始黄后黑，加凝膏，然极明，与膏无异。膏车及水碓缸甚佳，（此）方人谓之石漆。”关于《博物志》的相关条文注释得愈来愈明。《水经注》中增加了两项描述，“取著器中，始黄后黑”指明这泉水是石油。“膏车及水碓缸甚佳”即说它可以涂在车和水碓的轴承上，作润滑油用。

唐代李林甫的《元和郡县志》卷四十，肃州玉门县条下：“石脂水在县（今玉门镇）东南一百八十里，泉有苔如肥肉，燃之极明。水上有黑脂，人以草盂（捞）取，用涂鸱夷酒囊（革制酒囊）及膏车。周武帝宣政（公元578年）中，突厥围酒泉，取此脂燃火，焚其攻具，得水逾（愈）明，酒泉赖以获济。”这条史料表明在

南北朝时，酒泉驻军已在实战中利用石油，火攻克敌。宋乐史《太平寰宇记》卷152“陇右道三、废肃州·酒泉县”条下：“延寿城中有出，出泉注地，其水肥如牛汁，然之如油极明，但不可食，此方人谓之石漆。”清赵学敏《本草纲目拾遗》卷二引常中丞《宦游笔记》：“西陲赤金上（今玉门镇）东南一百五十里，有石油泉。油生水面如肥脂，色黑气臭，土人多取以燃灯，极明，可抵松膏。或云：可治疮癣。”

纵观以上史料，可以说玉门油田史不绝书。

鄂尔多斯含油区，包括陕、甘、宁一部分和内蒙古伊克昭盟。著名的陕北油田就位于该区的南部。地表裸露的油苗有多处。根据历史文献，在我国古代最早发现的油苗和气苗及最早开凿的石油井也都位于该区。延州石油就是代表。

延州西魏（公元535—557年）置，辖今延安、延长、延川等县，拥有延长、永平等油田。《汉书·地理志》上郡高奴县条下注：“有洧水可燃”。上郡高奴县即延州，此注是到过此地的班固自注。意思是洧河之水可燃，显然是指水面上浮有石油之类物质。这是我国古代文献中关于油苗的最早记载。《水经注》卷三：“清水又东经高奴县，合丰林水，《地理志》谓之洧水也。故言：高奴县有洧水，肥可燃，水上有肥，可接取用之。《博物志》称酒泉延寿县南，山出泉水……水有肥……谓之石漆。水肥亦所在有之，非止高奴县洧水也。”在这史料中，酈道元指出水肥（石油）不止高奴县洧水有，其他许多地方也有。此后在唐代人的著作，如《酉阳杂俎》、《元和郡县志》等也有类似记载。

北宋沈括在《梦溪笔谈》卷二十四中关于石油的记载为后人留下了深刻印象，他说：“酈延（指宋代的酈延路）境内有石油，旧说高奴县出脂水，即此也。生于水际、沙石与泉水相杂，惘惘而出。土人以雉尾挹之，乃采入缶中，颇似淳漆，燃之如麻。但烟甚浓，所沾帷幕皆黑。予疑其烟可用，试扫其煤（烟）以为墨，黑光如漆，松墨不及也。遂大为之。其识文为‘延川石液’者，是也。此物后必大行于世，自予始为之。盖石油至多，生于地中无穷，不若松木有时而竭。今齐、鲁间松林尽矣，渐至太行、京西、江南，松山大半皆童矣，造煤（烟）人盖未知石烟之利也。石炭烟亦大墨人衣。予戏为延州诗云：‘二郎山下雪纷纷，旋卓穹庐学塞人；化尽素衣冬未老，石烟多似洛阳尘。’”曾于北宋元丰三年至五年（1080—1082年）出任酈延路（包括酈州府和延安府）经略使的沈括对其辖区内的石油状况是知晓的，因此他的记载是可信的。石油之名就是他提出来的。

从沈括的记述，后人可知：①北宋时，不仅延州有石油生产，而且酈州（包括今富县）也发现石油；②石油可用来制造炭黑——墨，这墨被命名为“延川石液”，即制墨原料采自延川；③沈括已认识到石油的地下储量十分丰富。

《元一统志》中有三条关于陕北油田的史料：

（1）“在延长县南迎诉，有凿开石油一井，其油可燃，兼治六畜疥癣，岁纳一百一十斤。又延川县西北八十里永平村有一井，岁办四百斤，入路之延丰库。”这

条史料明确告知，当时已凿井取石油。

(2)“在鄜州东十五里采铜川，有一石窟，其中出此（指石油）。就窟可灌成烛，一枝敌蜡烛之三。至元七年（1271年）上司移文封扁（下令封闭），至今不采。”这条史料指出石油曾被灌成蜡烛，亮度比一般蜡烛强。

(3)“在宜君县（元属鄜州府）西二十里姚曲村石井中，汲水澄而取之（指石油）。气虽臭，而味可疗驼马羊牛疥癣。”说石油可治疗牲畜的皮肤病。这些史料表明当地的人们不仅采集石油，用来替代蜡烛照明，还用作医药。

明代曹昭著，舒敏、王佐增编的《新增格古要论》卷七：“石脑油（即石油）出陕西延安府。陕西客人云：此油出石岩下水中，找气息。以草拖引，煎过，土人多用以点灯。”这条史料最重要的一点是“煎过”一词，意味着石油经过简单的提炼才用于点灯。这可视为最原始的炼油技术。

总之，延长油田的油苗由于裸露地表，易于发现，浅层油易于开采，故在我国石油开发史上是最早被发现、最早被利用的。史不绝书。

（二）天然气

由于形成的机制相近，天然气总是伴随着石油储存于地下岩石孔隙、空洞之中，也就是上面所说的油气苗。通过孔道而溢出地表的油气苗就是喷发的天然气。依此，天然气的发现不会晚于石油。中国古代人们习称喷放着天然气的通道为火井。文献中记载的，较著名的火井有：鸿门火井、四川火井、邛州火井、富顺火井、蓬溪火井等。

鸿门火井：汉置鸿门县，属西河郡，在今陕西神木县西南，邻接内蒙古的伊金霍洛旗。位于鄂尔多斯含油区内陕西北端，有油苗出露，西汉时在此发现天然气苗。《汉书·郊祀志》记载，汉宣帝神爵元年（公元前61年）“祠天封苑火井于鸿门”。又《汉书·地理志》西河郡鸿门条下，班固自注：“有天封苑火井祠，火从地中出也”。《水经注·河水》引应劭《地理风俗记》：“圜阴县（今神木县南）西五十里有鸿门亭、天封苑火井庙，火从地中出。”以上史料可知，鸿门火井不是有意开凿的，而是井中偶然发现的天然气苗，古人视为神灵显示，故立祠祭祀。它可能是我国最早发现的天然气苗之一。

其他几处火井均在四川盆地。四川含油区内的石油发现较晚，有关记载首见于明代人的著作。但天然气在西汉时即已发现，其时间可能比鸿门火井还早。明代杜应芳、胡承诏在《补续全蜀艺文志》卷46中说：“油井在嘉定（乐山）、眉州（眉山）、青神、井研、洪雅、犍为诸县。居人皆以燃灯。长官夜行，则以竹筒贮而燃之。一筒可行数里，价减常油之半，光明无异。”又“火井邛州、蓬溪、富顺咸有之。”明代杨慎《丹铅总录》卷二：“火井在蜀之临邛，今嘉定、犍为有之，其泉皆油，烧之燃。人取为灯烛。正德中方出”。这是说临邛的油井在正德年间是油、气皆产。明代李时珍在《本草纲目》卷九中说：“国朝正德末年，嘉州开盐井，偶得油水，可以照



夜，其光加倍。沃之以水，则焰弥甚；扑之以灰，则灭。作雄硫气，土人呼为雄黄油，亦曰硫黄油。近复开出数井，官司主之。此亦石油，但出干井尔”。可见明代嘉州油井是继宋元之际开凿的延州油井之后的第二批油井，只是储量不多、产量不丰。

四川火井的开发，与盐业的兴盛密切相关。因为凿井取卤极易发现气苗。《四川盐政史》卷二记载：川省火井“最初始于邛崃县，似在汉时颇为兴盛，何时而灭，则不可考。其后则发现于富荣两场（自流井区）然而不著。纵或偶出多火，不过一二井而已。自清末官运局创办深井及三百余丈，火势大兴，煎一、二百口锅者，比比皆是”。“川省有火井之区，仅富荣东西两场及川北之西盐（西充、盐亭）、南盐（南部、盐亭）、蓬遂（蓬溪、遂宁）、中江六场。”“乐山偶有一二处出火，然其力极微。”

汉代杨雄《蜀王本纪》中六：“临邛有火井，深六十余丈。”晋张华《博物志》卷九：“临邛火井一所，纵广五尺，深二三丈。井在县南百里。昔时人以竹水投以取火，诸葛丞相视之。后火转盛。执盆盖井上煮盐（水）得盐”。东晋常璩《华阳国志》卷三蜀志云：“临邛县……有火井。夜时，光映上昭（照）。民欲其火，先以家火投之，顷许，如雷声，火焰出，通耀数十里，以竹筒盛其光藏之，可拽行终日不灭也。井有二，一燥一水，取井水以井火煮之，一斛水得五斗盐，家火煮之，得无几也。”以上史料都说明自汉代起，邛州火井被发现后，先是用以点火照明，后逐渐用来煮卤熬盐。但常璩的记载：“一斛水得五斗盐”要么夸大，要么错将“升”写为“斗”了。煮卤出盐率没有那么高。

与邛州火井不一样，邛州即今邛崃、雅安一带，位于四川含油区的西部边缘。而富顺（今属自贡市）位于四川盆地南沿，富顺火井较浅，深度不过四五丈，口径五六寸，天然气与卤水不是同穴。有关富顺火井的史料较集中地出现在明清时期。据富顺自流井《李氏家谱》卷十：“（明万历年间富顺县自流井人李汉应）与胞弟汉桢同居。将卒，以火井坡山田一分及火井载课一口让汉桢”。足以证明当时火井是具有一定经济价值的，故同当财产处理。这种井并纳入了政府课税范围之内。

清乾隆时编修的《富顺县志》卷二记载：“火井在县西九十里，井深四五丈，大径五六寸，中无盐水，井气如雾，蓬勃上腾。以竹去节入井中，用泥涂口，家火引之即发。火根离地寸许、甚细，至上渐大，高数尺，光芒异于常火，声隆隆如雷，殷地中。周围起灶，盐锅重千斤，嵌灶上煎盐，且昼夜不息。如不用，以水泼之即灭。或欲别用，以竹筒通窍引之，可以代薪烛。”

清代道光年间严如煜所著《三省边防备览》卷九记载：“川中古传火井，有盛有歇。近来（指道光初年，约1821年）犍、富各县火井大旺，较之昔年，可省煤十之三。火井与水井同，开凿时，不知有火。及见火，初只有气。复淘至二三丈，火始旺。泥封井口，插竹筒导火入灶以煎盐。极旺之井分售于他井，颇获其利。嗅之有硫黄气，储以猪尿泡，可寄远。刺小孔以阳气引之，气出如缕，暗室生光。火井中仍出咸水，亦一奇也。”

清李榕《自流井记》记述得更详细：“道光初年，见微火（指火井），时烧盐者率以柴炭，引井火者十之一耳。至咸丰七、八年（1857—1858年）而盛，至同治初年（1862年）而大盛。”“火之极旺者曰海顺井，可烧锅七百余口；水、火、油三者并出，曰磨子井。水、油二种经二三年而涸，火可烧锅四百口，经二十余年犹旺也。德成井火，卤气熏人至死，可烧锅五百口，水自井口喷出，高可三四丈，昼夜可积千余担。经年不喷，牛车推之，尚可百余担。”

《四川盐政史》卷二记载：富荣东场“火井则分干腔、卤火等类。干腔者，只出火而无卤水掺杂其中，此等为最上之井，出火多而病害少也。卤水井又分兼出黄卤、黑卤两种。黑卤较佳，黄卤又次之。出火多寡，火力强弱，亦无一定。”富荣西场“火井亦只有卤水一种，而无干腔。凡卤水井，其中之卤，无论浓淡，或为白水，均须随时推汲使涸。不然，淹过火穴，井火即灭。此等井虽出火亦有多者，但力弱而易生病，兴衰无时也。”由以上记载可知富顺火井有多种类型，人们是视其状态而合理地开发利用。

蓬溪火井位于四川含油区的北沿，开发利用都不如前两处火井。宋代乐史《太平寰宇记》“山南西道七·蓬州条”记载：“火井在县西南三十里。水涸之时，以火投其中，烟从地中出，可以御寒，移时方灭，若掘深一二丈，颇有水出。”又宋代王象之在《舆地纪胜》“遂宁府景物”中记载：“火井在长江县（今蓬溪县）客馆镇之北二里伏龙山下，地洼若池，以火引之，则有声隐然没于地中，少顷，炽炎。夏月积雨停水，则焰生水上。水当之，沸而寒如故。冬日水涸，则土上有焰，观者至焚其衣襟。”《盐法通志》卷三引《蓬溪县志》：“火井沟有火井，煮水为盐。”《四川盐政史》卷二“各场盐灶种类表”：“蓬遂场有井火灶一口，火强者二昼夜成盐，火弱者一昼夜成盐。川北火井以蓬遂一眼为最旺，其余皆如灯火，不可以言火力矣。”图9-23绘制了煮盐火井运作情况，颇为形象生动。



图9-23 《四川盐法志》所绘“井火煮盐图”

由以上史料可见，无论是煤还是石油、天然气，尽管中国先民发现利用得很早，但是由于历史的局限，它们主要用作燃料，煤还可以炼焦冶铁，石油、天然气用来照明或熬盐，直到近代化学、化工的发展，它们才成为世界经济发展的关键能源，和化工生产不可或缺的重要原材料，是大家共同关注的战略物资。