------مجلة علوم الرافدين، المجلد16، العدد3، خاص بالكيمياء، ص 80-87، 2005------

تنقية كبريت المشراق الخام من الشوائب الهيدروكاربونية بالمعالجة الحرارية مقارنة بين أساليب النقل الصناعي

عماد عبد القادر الدبوني

قسم الكيمياء

كلية العلوم

جامعة الموصل

(تاريخ الاستلام 2002/9/29 ، تاريخ القبول 2003/1/18)

الملخص

تعطي هذه الدراسة مقارنة بين نموذجين صناعيين مختلفين لتنقية الكبريت من الشوائب القيرية بنيا اعتماداً على مبدأ واحد هو مبدأ المعالجة الحرارية. بنيت الوحدة الأولى من قبل شركة نيـسان اليابانيـة للكيمياويات واعتمدت اسلوب التسخين غير المباشر للكبريت. أما الوحدة الثانية فقد بنيت من قبل شـركة فريبورت الأميركية واعتمدت مبدأ التسخين المباشر للكبريت حيث استخدمت تقنية جديدة تدعى التقطيـر بالحرق المغطس Submerged Combustion distillation كأسلوب لمعالجة الكبريت حراريـاً. تظهـر الدراسة بعض الجوانب السلبية لطريقة التقطير بالحرق المغطس كأسلوب لمعالجة الكبريت حرارياً مقارنة بأسلوب التسخين غير المباشر للكبريت.وتتمثل بعض هذه السلبيات بالتقنيات المعقدة المكلفـة والتـي لـم يؤدي استخدامها إلا إلى زيادة كلف ألإنتاج وتعقيد طبيعة الغازات الناتجة وزيادة كميتها، وزيـادة نـسب الأنواع الحامضية المسببة للتآكل فيها مما يستدعي ضرورة استخدام وحدات جديدة أخرى للمعالجة وتقليل الأضرار الاقتصادية والبيئية الناتجة عنها.

Purification of Mishraq Raw Sulphur from Bituminous Impurities by Thermal Treatment. A Comparison between Two Industrial Processing Approaches

Imad A. Al-Dobouni

Department of Chemistry

College of Science

Mosul University

ABSTRACT

This study gives a comparison between two different industrial units that utilized thermal treatment principles to purify raw sulphur from accompanied bituminous impurities. Different designs and processing approaches were adopted in each unit.

The first unit was built by the Japanese Nissan chemical industries company Ltd. Conventional indirect heating techniques was used to heat sulphur to the required levels. The second unit was built by an American company called Freeport. Direct heating through a new technique called submerged combustion distillation was used to heat sulphur to the desired temperature. Drawbacks and some negative features of submerged combustion distillation technique compared with direct heating technique are presented. Some of these drawbacks are represented by the new complicated techniques implemented in this treatment, which resulted in increasing production cost through the production of larger quantities of gases, and the complication of their nature through increasing percentages of sour components.

المقدمة

تعد صناعة الكبريت واحدة من أهم الصناعات الأستخراجية في العراق بعد النفط. ويختلف خام الكبريت العراقي المستخرج من حقل المشراق عن سواه من خامات الكبريت المستخرجة من مناطق أخرى في العالم بحقيقة احتواءه على 1% من مواد هيدروكاربونية قيرية ثقيلة تقف عقبة في طريق تنقيته بالطرق التقليدية المعتمدة في تنقية خامات الكبريت الاخرى، إذ يؤدي أسلوب استخراجه من باطن الأرض بطريقة فراش الى اختلاط الكبريت بالشائبة القيرية نتيجة إنصهارهما وتذاوبهما مع بعضهما البعض. استناداً الى ما تقدم نجد أن مواصفات الخام الكبريتي المستخرج من حقل المشراق تطلبت استخدام طرق تنقية غير تقليدية لا تخلو من التعقيد للتخلص من هذه الشائبة القيرية وقد هدفت هذه الطرق جميعاً سواءاً منها المستخدمة سابقاً أو حالياً أو المقترحة الى تغيير طبيعة ومواصفات الشائبة القيرية بما يتيح فصلها بسهولة وكفاءة. لتحقيق هذا الهدف، اعتمدت الطريقة القديمة والتي تعرف باسم الطريقة البولونية على معالجة منصهر الخام الكبريتي بحامض الكبريتيك المركز الذي يعمل على أكسدة وتفحيم الشائبة القيرية ثم تعقب ذلك عملية ترشيح للكبريت بعد أن يتم مزجه مع بعض الأطيان المنشطة. إن هذه الطريقة وعلى الرغم من قابليتها على إنتاج كبريت بمواصفات مقبولة عالمياً إلا أنها كانت تعاني العديد من المشاكل الهامة مثل معدلات التآكل العالية في المعدات والنسب العالية للملوثات الغازية والسائلة والصلبة المطروحة نتيجة للعملية الإنتاجية. يضاف الى ذلك محدودية عمل الطريقة ضمن نسب معينة للشائبة القيرية في الكبريت وبما لا يزيد على الواحد في المائة وزناً. وقد انعكست هذه المشاكل بجملتها على الجدوى الاقتصادية للمشروع برمته.

في ضوء المشاكل المذكورة وتعذر الحصول على حلول ناجحة لها، برزت الحاجة وتأكدت ضرورة العمل على إيجاد مسار صناعي جديد للتنقية. وقد جاءت الطريقة الحرارية العراقية التي اقترحت في بداية الثمانينات (شهاب وآخرون، 1981) لتضع الأساس لهذا المسار الصناعي الجديد.

$$C_xH_y + \frac{Y}{2}S \xrightarrow{400\,^{\circ}C} \frac{Y}{2}H_2S + XC$$

تعتمد فكرة الطريقة العراقية المقترحة لتصفية الكبريت من الشائبة القيرية على معالجـة الكبريـت الخام حراريا وبمعزل عن الهواء وبحدود 400 م. وتستند هذه الطريقة في أساسها على تفاعل جزء مـن الكبريت مع الشائبة القيرية لتوليد غاز كبريتيد الهيدروجين وكاربون وفقاً للمعادلة النموذجية التالية:

ويتم الحصول على الكبريت النقي بعد إجراء عملية ترشيح لفصل الكاربون المتكون عن الكبريـت. ومما يجدر ذكره في هذا الخصوص أن الشائبة القيرية تتكون من مواد راتنجية وأسفلتيه متداخلة التركيب الأروماتي ذي الوزن الجزئي العالي. و لا تحتوي هذه المواد على أكثر من 9% من الهيـدروجين فـي تركيبها (علي وآخرون، 1979) وبذلك لا تتطلب إلا استنفاد جزء ضئيل من الكبريت العنصري لكربنتها حسب التفاعل المذكور.

النقل الصناعي للطريقة

تشكل عملية النقل الصناعي خطوة أساسية وحاسمة بالنسبة لأية فكرة صناعية، حيث يمكن أن تحدد هذه العملية إمكانية نجاح وفشل الفكرة الصناعية بغض النظر عن مدى موضوعيتها أو مدى ما تحتويـه من عناصر ايجابية أو سلبية.

بعد اعتماد مبدأ المعالجة الحرارية كأساس لعملية تنقية الكبريت برزت أكثر من وجهة نظر حـول أسلوب النقل الصناعي للطريقة الحرارية. ويمكن حصر الأجتهادات ووجهات النظر التي برزت في هـذا الخصوص في اتجاهين أساسيين هما:

1- المدى الحراري للمعالجة.
2- نوعية التكنولوجيا المستخدمة.

فيما يتعلق بالمدى الحراري للمعالجة نجد انه وعلى الرغم من أن الطريقة المقترحة حددت درجـة الحرارة المطلوبة لاكتمال التفاعل بحدود 400°م (شهاب وآخرون، 1981) إلا أن وجهة نظر ثانية برزت تدعو الى اعتماد حدود حرارية أوطأ تتراوح بين 280-320°م وتبرر وجهة النظر هذه دوافعها بمتطلبات الطاقة الأوطأ التي ستتحقق. وقد استند هذا الاتجاه على دراسة لاحقة (علي وآخرون، 1982) خلصت الى استنتاج إمكانية استخدام ظروف حرارية اقل حدة مما اقترح في الدراسة السابقة (شهاب وآخرون، 1981) على أن تلي خطوة المعالجة الحرارية خطوة أضافية يتم فيها معالجة الكبريت الخارج من مفاعل الكربنـة مع كمية من الأطيان المنشطة (≅ 2.0%) وزناً لإمتزاز الآثار المتبقية من المواد الهيدروكاربونية غيـر المتفحمة للحصول على كبريت بمواصفات نقاوة تقع ضمن الحدود المتداولة لبيع الكبريـت فـي الـسوق العالمية إلا أن لونه يميل قليلا باتجاه اللون النحاسي مما يجعله خارج الأطر المقبولة.

كان اعتماد الحدود الحرارية الواطئة نسبياً (280-320°م) احد أهم سمات النموذج الصناعي الأول الذي بني من قبل شركة نيسان اليابانية للكيمياويات عام 1985 م وعلى مستوى الوحدة الرائدة ذات الطاقة الإنتاجية المقدرة بـ 1/2 طن / يوم.

وصف النموذج الياباني

اعتمد المصمم الياباني أسلوب التسخين غير المباشر في رفع درجة حرارة الكبريت حيث استخدم نوعاً من الزيوت المقاومة للحرارة الى حدود 330-350°م حيث يتم تسخين هذا الزيت كهربائياً ثم يضخ ليقوم بتسخين الكبريت عبر مبادل حراري. ويتم إبقاء الزيت عند درجة الحرارة المطلوبة (ما بين 280-320°م) لمدة ساعتين ثم يمرر عبر مبادل حراري لخفض درجة حرارته الى حدود 140°م ثم يتم ترشيحه بعد ذلك ليخرج بنقاوة تصل الى 99.90% وزناً (تقرير شركة نيسان اليابانية، 1986). وفي الواقع، أن المأخذ الوحيد الذي يمكن أن نأخذه على هذه الوحدة كان في اللون الأصفر النحاسي الفاتح والذي يمكن أن نرمز له بـ $3A_4$ برموز ميثيون اللونية (Kornerup et al., 1967). على أن مشكلة اللون كان يمكن التي معالجتها برفع درجة حرارة المعالجة الحرارية للكبريت. وهذا ما أكدته البراءة الأولى تم فيها اقتراح الطريقة، كما أكدت هذه الحقيقة دراسة أخرى لاحقة (الدبوني وآخرون، 1989) حيث وضحت ارتباط درجة الحرارة بكمية الهيدروكاربون المتبقي في الخام وبكمية غاز كبريتيد الهيدروجين المتحرر (والذي يؤشر سرعة التفاعل) وباللون الناتج. إن رفع درجة حرارة المعالجة في هذه الوحدة الى 400°م لم يكن يتطلب أكثر من استبدال وسط التسخين المتمثل بالزيت الهيدروكاربوني ببخار الماء. على أن هذا مع الأسف لم يتم إجراؤه مع أن الهدف الأساس من بناء الوحدات الصناعية الرائدة هو لإجراء التحويرات والتطويرات بما يؤدي الى تحقيق أفضل النتائج، ولو راجعنا السجلات التي تؤرخ خطوات ومراحل بناء وتطوير الوحدات الصناعية الكيميائية على اختلاف أنواعها ومنتجاتها، لا اعتقد بإمكانية العثور على وحدة صناعية اعتمدت بتصميمها الأولي وبدون إجراء أي تحوير عليه. على كل حال، وكما ذكرنا أعلاه، تم الحكم على الوحدة اليابانية بالفشل. وقد يكون أحد الأسباب التي أدت هذه النتيجة هو محدودية الخبرة الوطنية في هذا المجال حيث أن عملية النقل التكنولوجي المعنية كانت في الواقع أحد أولى العمليات من نوعها في العراق إن لم تكن أولاها على الإطلاق. فقد كانت فكرة المعالجة فكرة عراقية صميمة نبعت من واقع المشكلة وكانت عملية النقل الصناعي محاولة وطنية عراقية رائدة وأولى في اتجاه بناء صناعة كيمياوية ثقيلة اعتماداً على النفس.

الوحدة الأمريكية العاملة بمبدأ التقطير بالحرق المغطس

شكلت هذه الوحدة النموذج الصناعي الثاني حيث نفذ على مستوى المشروع الصناعي المتكامل من قبل شركة Freeport الأمريكية عام 1990 م. وقد اتسم هذا النموذج بارتفاع الحدود الحرارية المستخدمة فيه لمعالجة الكبريت فوق الحدود المقترحة في الطريقة الأصلية (شهاب وآخرون، 1981). كما اتسم باستخدامه لتقنيات متطورة في تسخين الكبريت للوصول الى الحدود الحرارية المطلوبة والتي تقارب حدود غليان الكبريت (444.6°م) (كراس الشركة العامة لكبريت المشراق).

يمكن تلخيص أسلوب المعالجة المتبع في هذه الوحدة بتسخين الكبريت الى حدود غليانه ومن ثـم سحبه على هيئة بخار مع عدد من الغازات الأخرى المتكونة. ويتم فصل الكبريت عـن هـذه الغـازات بالتكثيف حيث تخفض درجة حرارته الى حدود حرارية ملائمة (160م) لترشيحه. أمـا الغـازات غيـر المتكثفة فتدفع الى وحدة استرجاع الكبريت حيث يتم معالجتها وفصل الكبريت منها.

لتسخين الكبريت الى حدود الغليان قام المصمم الأمريكي باستخدام تقنية أطلق عليها اسم التقطيـر بالحرق المغطس Submerged Combustion Distillation ويعتمد مبدأ هذه التقنية على تسخين الكبريت بتوجيه الشعلة عليه مباشرة داخل المفاعل المغلق. ولمنع احتراق الكبريت داخل المفاعـل تحـدد كميـة الأوكسجين المدفوعة الى داخل المفاعل بما يكفي لحرق الوقود اللازم لتوليد الشعلة. ويتم السيطرة علـى كمية الوقود والهواء المدفوعة الى داخل المفاعل لتوليد الشعلة بواسطة حاسوب مجهز ببرامجيات خاصـة لهذا الغرض.

مما تقدم يتضح لنا أن فلسفة المعالجة وفي كلا الوحدتين اعتمدت على نفس المبـدأ مـع اخـتلاف أسلوب التنفيذ. حيث يمكننا ملاحظة أن أسلوب التقطير بالحرق المغطس في واقع الحال لا يزيد عن كونه تقنية تنفيذ استخدم لتسخين الكبريت ورفع درجة حرارته الى الحدود المطلوبة وهو بأي حال من الأحـوال لا يشكل مبدأ جديداً للتنقية.

السمات الأساسية لأسلوب التقطير بالحرق المغطس

لو أردنا أن نناقش هذا الأسلوب ونحدد إيجابياته وسلبياته سنجد انه سيكون من الصعب علينا والـى حد كبير تثبيت ولو نقطة ايجابية واحدة في صالح هذا الأسلوب لا يمكن تحقيقها باستخدام تقنيات وأساليب بديلة أسهل وارخص. إن كلفة استخدام هذه التقنية ستكون أعلى بكثير من أية تقنية بديلة أخرى من حيـث طبيعة المعالجة ونوع المعدات المطلوبة ووسائل السيطرة لمنع احتراق الكبريت وحدود درجات الحـرارة المطلوبة ونوعية المادة البنائية لهذه المعدات وضرورة استخدام سبائك مقاومة للهب وأنواع مـن المـواد المبطنة للمفاعلات refractory لزيادة مقاومة هذه السبائك للحرارة.هذا إضافة الى مشاكل إضافية أخـرى من حيث كمية الطاقة المطلوبة وكمية وطبيعة الغازات المتكونة وحجـم المعـدات اللازمـة لمعالجتهـا ومعدلات التآكل الناجمة عن العملية برمتها.

لإعطاء مزيد من التوضيح حول ما ذكرناه أعلاه نجد أن المصمم قام بتطويع هذه التقنية للوصـول الى تقطير الكبريت وفصله ومن ثم ترشيحه لغرض الحصول عليه بالحالة النقية المطلوبـة.ومثـل هكـذا عملية يمكن أن تثير الكثير من الدهشة والتساؤلات حول تعاقب وتسلسل الخطوات التصنيعية، إذ لا اعتقـد بإمكانية العثور على عملية صناعية ثانية يتم فيها ترشيح القطارة كما يحدث في حالـة تنقيـة الكبريـت بأسلوب التقطير بالحرق المغطس، فمن المعروف أن عملية التقطير بحد ذاتها هي عملية تنقيـة وفـصل عالية الكفاءة (لفصل السوائل عن السوائل و عن المواد الصلبة) فلم نلجأ إذن الى الترشيح ؟!

إن سبب اللجوء الى الترشيح بعد أن قمنا بتقطير الكبريت يرجع الى المـواد الكاربونيـة الملوثـة المتولدة والمتصاعدة أثناء عملية التقطير بالحرق المغطس. فهذا الأسلوب فـي التـسخين يرغمنـا علـى استخدام المرشحات لإزالة الدقائق الكاربونية المتكونة نتيجة الاحتراق، وهو بهـذا يلغـي كافـة الفوائـد المتوخاة من عملية التقطير. من ناحية أخرى وعند مقارنة المتطلبات الحرارية لهذه التقنية مع مثيلتها فـي النموذج الياباني، نجد أن التقنية الأمريكية قد تضمنت زيادة في المتطلبات الحرارية تمثلـت فـي حـدود التسخين التي تزيد بحدود 50-70 درجة مئوية عن الحدود المطلوبة في النموذج الياباني إضـافة الـى مستلزمات الطاقة الناتجة عن الحرارة الكامنة لتبخر الكبريت وتحويله من الحالـة الـسائلة الـى الحالـة البخارية في درجة غليانه.

إضافة الى ما سبق، وعند مقارنة طبيعة المعدات المستخدمة لمعالجة الكبريت حراريـاً، نجـد أن المعدات اللازمة لتسخين الكبريت الى 400°م (النموذج الياباني) ستكون ارخـص بكثيـر مـن مثيلاتهـا المعتمدة على تقنية التقطير بالحرق المغطس (الوحدة الأمريكية) واقل تعقيداً في نـوع الـسبائك والمـواد البنائية المستخدمة وفي طبيعة التصاميم والمعدات وأجهزة السيطرة والقياس وفي متطلبات الأمـان وفـي طبيعة أجهزة تجهيز الطاقة وقدرة كل منها. كما أن إمكانية صيانة وإدامة هذه المعدات (بالنسبة للنمـوذج الياباني) ستكون أسهل وارخص ومتحققة على مدى زمني أطول ومتاحة بشكل اكبر للكادر الـوطني مـن أسلوب التقطير بالحرق المغطس.

النواتج العرضية لعملية المعالجة الحرارية للكبريت

من مظاهر الاختلاف الواضحة بين الأسلوبين السابقين والتي تستوجب وقفة خاصة نوعية وكميـة الغازات العرضية الناتجة من المعالجة الحرارية للكبريت.

عند معالجة كبريت المشراق الخام حرارياً بالأسلوب التقليدي (كما هو الحال في الوحدة اليابانيـة) تتكون كمية من الغازات تقدر بحوالي 1.5-2.0% وزنا من كمية المادة الخام المعالجـة. وتتـألف هـذه الغازات أساساً من غاز كبريتيد الهيدروجين وكميات ضئيلة من ثاني كبريتيد الكاربون. أمـا إذا أجريـت المعالجة بطريقة التقطير بالحرق المغطس، فنجد أن كمية الغازات المتكونة ستتضاعف عدة مرات لتـصل الى حدود تقارب 30% وزنا من كمية الكبريت الخام. كما أن طبيعة هذه الغازات ستتعقد لتشمل مزيجـاً من كبريتيد الهيدروجين وكبريتيد الكاربونيل وثاني أوكسيد الكاربون وثاني أوكسيد الكبريت وثاني كبريتيد الكاربون والنيتروجين وبخار الماء. إن هذه النسب العالية من الغازات ستنعكس على حجم وحدة اسـتعادة الكبريت (SRU) اللازمة لمعالجة هذه الغازات، من ناحية أخرى نجد أن احتواء هذه الغازات على نـسبة من بخار الماء سيؤدي الى زيادة معدلات التآكل في المعدات بأضعاف كبيرة تزيد على أكثر مـن مـائتي مرة نسبة الى معدلات التآكل الناتجة من الغازات الكبريتيدية الخالية من ثاني أوكسيد الكبريت وذلك حسب ما تؤشره دراسة متخصصة في هذا المجال (الدبوني وآخرون، 1995).

إن الزيادة الكبيرة في أنواع وكمية الغازات المتولدة بأسلوب التقطير بالحرق المغطس هو في الواقع نتيجة مباشرة من نتائج هذه التقنية. فغاز ثاني أوكسيد الكبريت يتكون نتيجة لاتحاد الكبريت الساخن مع قسم من الأوكسجين الذي يضخ الى داخل المفاعل لغرض تأمين الاحتراق، أما بخار الماء فيتكون نتيجة احتراق جزء من الشائبة الهيدروكاربونية مع الأوكسجين في الظروف السائدة داخل المفاعل أو نتيجة لاحتراق جزء من كبريتيد الهيدروجين مع الأوكسجين ليعطي ثاني أوكسيد الكبريت وبخار الماء.وكذلك الحال مع كبريتيد الكاربونيل الذي يتكون نتيجة اتحاد ثاني كبريتيد الكاربون مع قسم من الأوكسجين. أما غاز كبريتيد الهيدروجين فتزداد كميات ما يتكون منه نتيجة اتحاد الكبريت الساخن مع جزء من الوقود الهيدروكاربوني (الميثان أو الغازات النفطية المسالة LPG) الذي يضخ الى داخل المفاعل لتامين الاحتراق المطلوب وعلى هذا سيكون نسبة من الوقود المستهلك ستستنفذ في هذه التفاعلات الجانبية والتي ينبغي معالجة نواتجها الغازية لاحقاً لاستخلاص الكبريت منها ولتلافي أثارها البيئية السيئة.

لعل هذه أهم السلبيات التي يمكن أن نؤشرها على طريقة التقطير بالحرق المغطس المستخدمة لتنقية كبريت المشراق من الشائبة الهيدروكاربونية، بالمقابل لا أجد ميزة ايجابية واحدة في صالح هذه التقنية، بل على العكس فان الأساليب التقليدية كانت أفضل وفي جميع المراحل ومن مختلف جوانب العملية الاقتصادية والفنية والبيئية.

إن السعي للحصول على أحدث واعقد التقنيات ليس بالأمر الصحيح والايجابي دائماً خاصة بالنسبة الى بلد يخطو الخطوات الأولى في مجال الصناعة الكيميائية الثقيلة. إن التكنولوجيا المتاحة وطنياً وحتى في حالة استخدامها لتصاميم أكثر بساطة واقل تعقيداً يمكن أن تكون –وفي حالات كثيرة وبتأثير عوامل مختلفة– بديلاً أفضل من الوسائل التكنولوجية المعقدة المستوردة والتي تربطنا بشكل مستمر الى المجهز الأجنبي.

المصادر العربية

الدبوني، عماد عبد القادر، عبد الكريم، ورقاء بهنام، 1995. تأثير الشائبة في الكبريت المستخدم لإنتاج حامض الكبريتيك على معدلات التآكل، دراسات (العلوم البحتة والتطبيقية) المجلد الثاني العشرون (ب) العدد السادس، عمان، الأردن.

الدبوني، عماد عبد القادر، علي، لطيف حميد، عبد الكريم، ورقاء بهنام، 1989. تأثير درجة الحرارة على كفاءة الكربنة الحرارية للشائبة القيرية في كبريت المشراق. وقائع بحوث المؤتمر العلمي الخامس لمجلس البحث العلمي، بغداد، 7-11 تشرين الأول 1989، المجلد 2، الجزء الأول.

تقرير عن الوحدة الرائدة لتصفية الكبريت المعد من قبل شركة نيسان للصناعات الكيمياوية المحدودة في اليابان لحساب وزارة الصناعة والمعادن العراقية–المؤسسة العامة للمعادن، نتائج الوحدة الريادية نصف الصناعية لتنفيذ براءة الاختراع العراقية 1366، 1982، 1986.

شهاب، يوسف عبد الله، علي، لطيف حميد، الدبوني، عماد عبد القادر، 1981. براءة الاختراع العراقية رقم 1352، الجهاز المركزي للتقييس والسيطرة النوعية، بغداد، العراق.

علي، لطيف حميد، شهاب، يوسف عبد الله، الدبوني، عماد عبد القادر، الغنام، خالد احمد، ضمد، نوري خطاب، العلاف، سالم وآخرون، 1982. براءة الاختراع العراقية رقم 1366، الجهاز المركزي للتقييس والسيطرة النوعية، بغداد، العراق.

كراس للشركة العامة لكبريت المشراق بعنوان المواضيع الفنية والإدارية في الشركة العامة لكبريت المشراق المطروحة على جامعة الموصل، 2001.

المصادر الاجنبية

Ali, L.H. and Al-Ghanam, K.A., 1979. Fuel, 58, pp.803.

Kornerup, A. and Wansher, J.H, 1967. Methuen Hand book of colour. 2 nd Ed., Methuen and Company ltd, London, England.