ISNN:2181-1296

SHAROF RASHIDOV NOMIDAGI
SAMARQAND DAVLAT UNIVERSITETI

САМАРКАНДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ ШАРОФА РАШИДОВА

SAMARKAND STATE UNIVERSITY NAMED
AFTER SHAROF RASHIDOV

ILMIY AXBOROTNOMA

НАУЧНЫЙ ВЕСТНИК
SCIENTIFIC JOURNAL

ANIQ VA TABIIY FANLAR SERIYASI

Matematika, Mexanika, Informatika
Fizika, Kimyo, Biologiya, Geografiya

№ 3/2 (145)
2024

ISSN 2181-1296

ILMIY AXBOROTNOMA

НАУЧНЫЙ ВЕСТНИК SCIENTIFIC JOURNAL

2024-yil, 3-son (145/2) ANIQ VA TABIY FANLAR SERIYASI

Matematika, Mexanika, Informatika, Fizika, Kimyo, Biologiya, Geografiya

Samarqand viloyat matbuot boshqarmasida ro‘yxatdan o‘tish tartibi 09-25.
Jurnal 1999-yildan chop qilina boshlagan va OAK ro‘yxatiga kiritilgan.

BOSH MUHARRIR **R. I. XALMURADOV, t.f.d. professor**
BOSH MUHARRIR O‘RINBOSARLARI: **H.A. XUSHVAQTOV, f-m.f.d., dotsent**
A. M. NASIMOV, t.f.d., professor

TAHRIRIYAT KENGASHI:

SH.A.ALIMOV	- O‘zFA akademigi	**M.X.ASHUROV**	- O‘zFA akademigi
S.N.LAKAYEV	- O‘zFA akademigi (SamDU)	**B.J.AXMEDOV**	- O‘zFA akademigi
A.G.YAGOLA	- Moskva davlat universiteti professori (Rossiya)	**A.A.ZAXIDOV**	-Texas Nanotexnologiya instituti professori (AQSh)
ALBERTO DEL BIMBO	-Florensiya universiteti professori (Italiya)	**N.B. FERAPONTOV**	- Moskva davlat universiteti professori (Rossiya)
SH.TUGIZOV	-Kaliforniya universiteti professori (AQSh)	**K.G.TOKHADZE**	- Sankt Peterburg davlat universiteti professori (Rossiya)
A.S.SOLEEV	- f.-m.f.d., professor (SamDU)	**N.F.BUNKIN**	- Moskva davlat texnika universiteti professori (Rossiya)
I.A.IKROMOV	- f.-m.f.d., professor (SamDU)	**HAJI AKBER AISA**	-Xinjiang tibbiyot universiteti professori (Xitoy)
B.X.XO‘JAYAROV	- f.-m.f.d., professor (SamDU)	**E. A. ABDURAXMONOV**	- k.f.d., professor (SamDU)
X.X.XUDOYNAZAROV	- t.f.d., professor (SamDU)	**N. K. MUXAMADIYEV**	- k.f.d., professor (SamDU)
L.SABIROV	-f.-m.f.d., professor (SamDU)	**L. A. BULAVIN**	- Kiev milliy universiteti professori, Ukraina
A.JUMABOYEV	-f.-m.f.d., professor (SamDU)	**X. Q. XAYDAROV**	- b.f.d., professor (SamDU)
X.BOZOROV	-k.f.d., professor (SamDU)	**Z. I. IZZATULLAYEV**	- b.f.d., professor (SamDU)
O.Q.QUVONDIQOV	-f.-m.f.d. professor (SamDU)	**Sh. T. XOLIQULOV**	- g.f.d., professor (SamDU)
A.SH.YARMUXAMEDOV	- f.-m.f .n. (SamDU)	**S. B. ABBOSOV**	- g.f.d., professor (SamDU)
A.M.XOLXO’JAYEV	f.-m.f.d., professor	**M.E. MO‘MINOV**	f.-m.f.d., professor (SamDU)
J.ABDULLAYEV	f.-m.f.d., professor (SamDU)	**I.I.JUMANOV**	tex.f.d., professor (SamDU)
A.R.AXATOV	tex.f.d., professor (SamDU)	**N.S.MAMATOV**	tex.f.d., professor (TIQXMMI)
D.B.XURSANOV	- g.f.f.d., dotsent (SamDU)	**X.S.XAYDAROV**	-f-m.f.n., dotsent (SamDU)
F.NAZAROV	tex.f.f.d., dotsent (SamDU)		

Obuna indeksi – yakka tartibdagi obunachilar uchun **- 5583,**
tashkilot, korxonalar uchun **- 5584**

M U N D A R I J A
C O N T E N T S

№	Maqola nomi	Article title	Bet/ page
1	Qoraqalpog‘istonda aholiga xizmat ko‘rsatish tarmog‘ining rivojlanishi va hududiy tashkil etilishi (tibbiy muassasalar misolida) **Turdimambetov I.R., Uzakbaev K.K.**	Development and territorial organization of the public service network in karakalpakstan (in the case of medical institutions) **Turdimambetov I.R., Uzakbaev K.K.**	**5-10**
2	Turli kimyoviy eritmalarda gidrotermal usulda rux oksidi nanostrukturalarini sintez qilish **Urolov Sh.Z., Z.Sh.Shaymardanov, Jalolov R.R., Rustamova B.N., Sobirova B.K., Arziqulov E.U.**	Synthesis of zinc oxide nanostructures in different chemical solutions by hydrothermal method **Urolov Sh.Z., Z.Sh.Shaymardanov, Jalolov R.R., Rustamova B.N., Sobirova B.K., Arziqulov E.U.**	**11-16**
3	Tabiiy obyektlarda turg‘un xlororganik ifloslantiruvchi moddalarni elektrokimyoviy va gazoxromatografik usullar yordamida spektral tahlil qilish usullarini ishlab chiqish **Toshkuvatova N.A., Nasimov A.M., Xalmanov A.T., Bobojonov N.K.**	Development of methods for spectral analysis of stationary chlorogenic contaminants in natural objects using electrochemical and gasochromatographic methods **Toshkuvatova N.A., Nasimov A.M., Xalmanov A.T., Bobojonov N.K.**	**17-21**
4	Осесимметричная задача фильтрования суспензии через радиальный фильтр с постоянной скоростью **Хужаёров Б.Х., Сайдуллаев У.Ж., Болиев Ш.И.**	Axisymmetric problem of filtering a suspension through a radial filter with constant velocity **Xujayorov B.X., Saydullaev U.J., Boliev Sh.I.**	**22-27**
5	Ayrim ketonlarni InBr3/Et3N/Et2O katalitik sistemasi yordamida alkinlar bilan etinillash **Saliyeva M.K., Otamuxamedova G.Q., Ziyadullayev O.E., Talipov R.F., Qo‘shboqov F.Z.**	Catalytic synthesis of some ketones InBr3/Et3N/Et2O ethynylation by alkynes using the system **Saliyeva M.K., Otamuxamedova G.Q., Ziyadullayev O.E., Talipov R.F., Qo‘shboqov F.Z.**	**28-37**
6	Lycium depressum mevasi tarkibidagi biofaol moddalarni ajratish **Egamberdiyeva M.T., Ahatov I.H., Qo‘chqorova D., Nurullayeva N.S., Yusupov A.B.**	Isolation of bioactive substances from fruit lycium depressum **Egamberdiyeva M.T., Ahatov I.H., Qo‘chqorova D., Nurullayeva N.S., Yusupov A.B.**	**38-41**
7	Daryo havzasini tabiiy xo‘jalik tizimi sifatida tadqiq qilishning nazariy-metodologik asoslari **Rajabov F.T.**	Theoretical and methodological basis of the research of the river basin as a natural economic system **Rajabov F.T.**	**42-51**
8	Gausmanit va rodonit minerallarining magnit xossalarini yuqori temperaturada o‘rganish **Kuvandikov O.K., Shodiev Z.M., Akhtamov J.Sh.**	Magnetic properties of haussmanite and rhodanite minerals studied at high temperatures **Kuvandikov O.K., Shodiev Z.M., Akhtamov J.Sh.**	**52-56**
9	Oqdaryo suv omborining atrof muhitga ta’siri **Abbasov S.B., Abdurayimova O.B.**	Impact of okdaryo water reservoir on the environment **Abbasov S.B., Abdurayimova O.B.**	**57-61**
10	Влияние температуры нагрева на текстуры “навбахар”ского бентонита в технологии получения нанокатализатора **Курбонов Ж.Ж., Файзуллаев Н.И., Курбонов Ж.М.**	Influence of heating temperature on the textures of “navbahar” bentonite in the technology of producing nano catalyst **Kurbonov J.J., Fayzullaev N.I., Kurbonov J.M.**	**62-67**

УДК: 54.(03)

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НАГРЕВА НА ТЕКСТУРЫ “НАВБАХАР”СКОГО БЕНТОНИТА В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКАТАЛИЗАТОРА

Ж.Ж. Курбонов[1], Н.И.Файзуллаев[1], Ж.М. Курбонов[2]
[1]Самаркандский государственный университет имени Шароф Рашидова, Самарканд, Узбекистан
[2]Самаркандский институт экономики и сервиса, Самарканд, Узбекистан

Ж.Ж.Курбонов
Самаркандский государственный университет имени Шароф Рашидова, Самарканд, Узбекистан.

Поступила: 25.06.2024
Проверено: 13.07.2024
Принято к публикации: 17.07.2024
Опубликовано: 12.08.2024

Издано: Самаркандский государственный университет имени Шарофа Рашидова

Аннотация. В работе приведены результаты исследования влияние температуры нагрева на текстуры “Навбахар”ского бентонита в технологии получения нанокатализатора. Обоснованно освещениие методика и используемых приборов по исследование. Приведением результатов экспериментального исследования по: термического, рентгеновский дифрактометрии (XRD), микро рентгеновский анализа (EDS), исследование изотерм сорбции в мезо гидравлических сорбентах, сканирующей электронной микроскопии, обработки данных адсорбции.

Ключевые слова: Мезо пористость, кремнеземистый нано катализатор, бентонит, температура, цеолит, катализатор, текстура, сорбент, сорбция, адсорбция.

Isitish haroratining “Navbahor” bentonit teksturasiga nanokatalist olish texnologiyasidagi ta’siri.

Annotatsiya. Ishda nanokatalizator olish texnologiyasida “Navbahor” bentonitining teksturasiga qizdirish haroratining ta’sirini o‘rganish natijalari keltirilgan. Zeolitlarni (bentonitlarni) o'rganish bo‘yicha adabiyotlarni ko‘rib chiqish o‘tkazildi. Tadqiqot uchun ishlatiladigan oqilona yoritish usullari va asboblari. Eksperimental tadqiqotlar natijalarini taqdim etish: termik, rentgen difraktometriya (XRD), mikro-rentgen tahlili (EDS), mezogidravlik sorbentlarda sorbsiya izotermlarini o‘rganish, skanerlash elektron mikroskopiyasi, adsorbsion ma’lumotlarni qayta ishlash.

Kalit so‘zlar: Mezog‘ovaklik, kremniy nanokatalizatori, bentonit, harorat, zeolit, katalizator, tekstura, sorbent, sorbsiya, adsorbsiya.

Influence of heating temperature on the textures of “navbahar” bentonite in the technology of producing nano catalyst

Abstract. The paper presents the results of the study of the effect of heating temperature on the texture of "Navbahar" bentonite in the technology of obtaining a nanocatalyst. A literature review of the study of zeolites (bentonites) is carried out. The coverage of the methodology and devices used in the study is substantiated. The results of the experimental study are presented: thermal, X-ray diffractometry (XRD), micro X-ray analysis (EDS), study of sorption isotherms in meso hydraulic sorbents, scanning electron microscopy, adsorption data processing.

Keywords: Meso porosity, silica nano catalyst, bentonite, temperature, zeolite, catalyst, texture, sorbent, sorption, adsorption.

Введение. Исследования цеолитов (бентонитов) имеют обширную литературу. Цеолиты - это микропористые вещества с регулярной кристаллической структурой и порами размером до 2 нм[1,2]. На среднепористых цеолитах возможна сорбция некоторых слабо разветвленных парафинов[3]. Таким образом, цеолиты (бентониты) входят в класс материалов, известных как

”молекулярные сита”, используемых для разделения смесей с различной молекулярной структурой. На сегодняшний день существует более 200 видов синтетических цеолитов различных структурных типов[4,5]. Однако в промышленности производится лишь около 10% всех известных структур[6], а в качестве катализаторов реально используются только 5 структурных типов.

Известно[7,8], что некоторые глинистые материалы, такие как каолин и бентонит, обладают достаточной активностью в естественном состоянии, однако для увеличения и регулирования их пористой структуры и изменения химической природы поверхности целесообразно активировать их химическим или термическим способом. Различные методы модификации природных материалов приводят к созданию сорбентов, которые обладают специфическими сорбционными свойствами по отношению к широкому спектру неорганических и органических веществ[9].

На рис.1.представлены схема активации и модифицирование бентонита, где активную рол играет нагрев материала.



Рисунок 1. Активация и модифицирование бентонита.

Модификация различных материалов термообработкой является наиболее простым и эффективным способом, не требующим дополнительных реагентов и сложного аппаратного оформления. Среди природных минералов особое внимание уделяется цеолит-бентониту, что связано с его широким распространением и экономической целесообразностью технологического применения[10]. Нагревание природных цеолитов до 700°C увеличивает удельную поверхность и улучшает их сорбционные свойства[11].

Особенности бентонитовых глин включают: сорбционные, вяжущие и коллоидно-химические свойства. Ежегодный объем добычи бентонитовых глин в мире составляет около 10 млн тонн, из которых до 80% используется в строительной отрасли.

Влияние температуры нагрева в образовние сорбента , на примере каолина (Рис.2), показивает сушественную роль температуры нагрева. При нагревании каолин превращается в аморфный метакаолин при 550-600°C и выше 925°C в дефектную алюмосиликатную шпинель в кристаллическом состоянии. При повышении температуры до 1050^{0}C происходят следующие изменения:

$$2Al_2Si_2O_5(OH)_4 \xrightarrow{550-600^\circ C} 2Al_2Si_2O_7 + 4H_2O$$

каолин — метакаолин

$$2Al_2Si_2O_7 \xrightarrow{925-950^\circ C} Si_3Al_4O_{12} + SiO_2$$

метакаолин — шпинель

Рисунок. 2. Влияние температуры нагрево в образовние сорбента.

Исходя из выше изложенных, исследование влияние температуры нагрева на текстуры “Навбахар”ского бентонита в технологии получения нанокатализатора является актуальной задачей.

Исследовательские приборы и методология

Термогравиметрия. Методом неизотермических термогравиметрических исследований бентонита получена дериватограмма, для которого использовали дериватограф ОД -103, по изображение четырех кривых: Т, ТГ, ДТГ и ДТА, получено качественные и количественные сведения по нагреву бентонита. Рентгеновская дифрактометрия (XRD). Методом рентгеновской дифрактометрии изучен фазовый состав образцов сорбентов, синтезированных при различных

температурах. Для рентгенографического анализа образцов использовали рентгеновский дифрактометр (XRD) Empyrean, Malvern Panalytical (Германия). Микрорентгеновский (EDS) анализ. Элементный анализ текстуры сорбентов выполняли с помощью детектора (ЭДС Aztec Energya Adyanted X-Act, Oxford Instruments), прилагаемого дополнительно к сканирующему электронному микроскопу EVO MA 10 (Германия).

Исследование изотерм сорбции в мезогидравлических сорбентах. Образцы сорбентов, полученные при различных температурах, включают бензол (давление насыщенных паров при 298 К po = 74,7 мм рт. ст.), н-гексан (давление насыщенных паров po = 150 мм рт. ст.), толуол (давление насыщенных паров po = 25, адсорбция 5 мм рт. рт. ст.) и водяной пар (давление насыщенного пара po = 23,75 мм рт. ст.) изучали с помощью чувствительной кварцевой катушки Бен-Бакра. Сканирующая электронная микроскопия. Морфологию поверхности и пористость образцов мезогенного нанокомпозитного сорбента исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. Для анализа использовали сканирующий электронный микроскоп SEM EVO MA 10 (Carl Zeiss, Германия), оснащенный энергодисперсионным рентгеновским спектрометром EDS Aztec (Великобритания). Обработка данных адсорбции. Используя данные по адсорбции различных адсорбентов на сорбентах, их текстурные характеристики: удельную поверхность (SBET, м2/г), средний диаметр пор (D, нм), размер пор (Vs), емкость монослоя (G∞) и насыщение адсорбции (Gs) заключаются в следующем.

Результаты и их обсуждение

По результатам неизотермических термогравиметрических исследований бентонита получена дериватограмма состояшая: Т, ТГ, ДТГ и ДТА.

Результаты термогравиметрии (см. рис. 3) подтвердили, что основными минералами, входящими в состав исследуемой глины, являются: Са-монтмориллонит, кальцит и кварц.

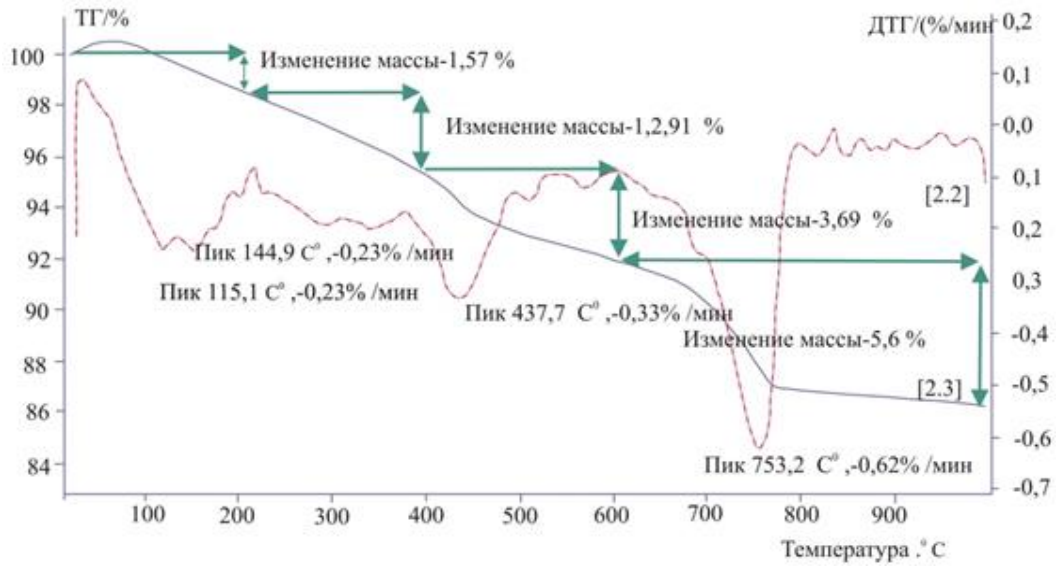

Рисунок 3. Термограмма образца бентонита, промытого водой

Из дериватограммы видно, что первичное разложение бентонита начинается при температуре 70 ^{0} С и заканчивается при 300 ^{0}С. Из 80 бентонитов за последние 35 минут было потеряно 363,0 бентонита, или 11 % от общей массы. Повреждение было вызвано поглощенной системной водой и другими летучими соединениями.

На рис. 4 представлены рентгеновские дифрактограммы природных бентонитов, а также бентонитов, обожженных в инертной атмосфере аргона при температуре 550 ℃.

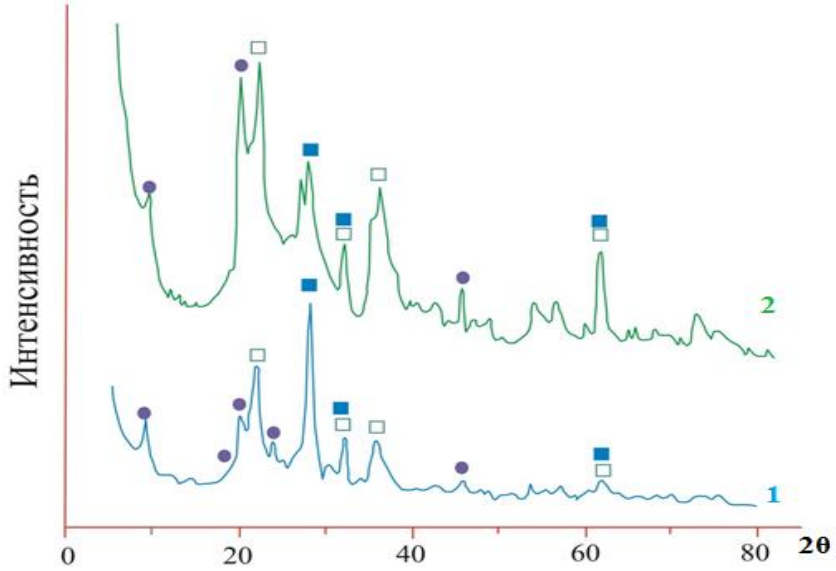

Рисунок 4. Рентгеновские дифрактограммы природного бентонита (1), а также бентонита (2) после обжига в инертной атмосфере аргона при 550 °C.

Рентгеноструктурный анализ природных бентонитов подтверждает наличие в их структуре монтмориллонита, α-кристобалита и плагиоклаза. В результате отжига происходят изменения минералогического состава бентонитов и возникает иллитная фаза. Для обоих бентонитов наблюдается большая доля пор площадью 2 нм и более, что свидетельствует о том, что эти материалы относятся к мезопористым материалам. Однако образец 2 сохраняет большое количество пор размером 1,5–8,0 нм и пор размером более 8,0 нм по сравнению с образцом 1. Это объясняет, почему образец 2 имеет более высокую удельную поверхность

Таблица 1.

Текстурные характеристики в зависимости от температуры нагрева модифицированного образца навбахорского бентонита

T ^{0}C	$S_{уд}$ $м^2/г$	V_S $см^2/г$	W_0 $см^2/г$	E_0, кДж/моль
150	128	0,082	0,064	15,63
250	173	0,098	0,089	16,58
350	183	0,100	0,094	16,79
400	187	0,116	0,095	16,49
450	168	0,110	0,086	16,28
500	144	0,096	0,076	17,18
550	108	0,075	0,058	15,60
600	101	0,070	0,052	15,94

На примере модифицированного бентонита “Навбахор” (табл. 1) видно, что с повышением температуры нагрева образцов от 400 до 600 °C их удельная поверхность и пористость уменьшаются примерно на 30 % в основном за счет термоадгезии микропоры. Термическая обработка исходной глины при температуре выше 100°C приводит к необратимому слипанию слоев и ухудшению текстурных параметров с удалением межслоевой воды. Однако, как видно из рисунков (рис. 5 и 6), существенных изменений параметров пористой структуры исходных образцов шлама в интервале температур нагрева 70–500 °C не наблюдалось.

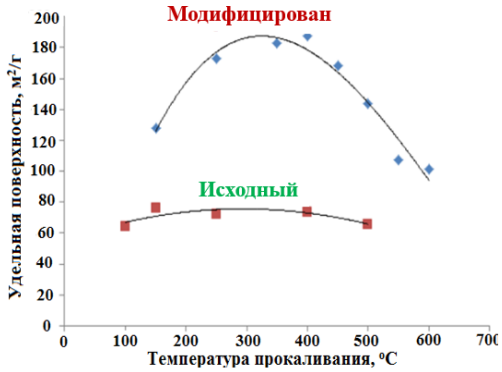

Рисунок 5. Влияние температуры нагрева на поверхность бентонита

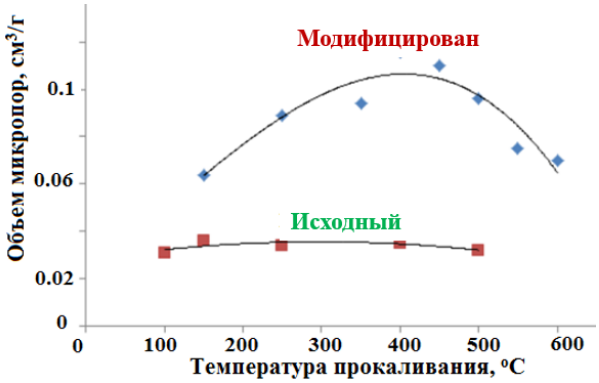

Рисунок 6. Влияние температуры нагрева бентонита на объем микропор

Независимо от состава и условий модифицирования природных бентонитов средний диаметр мезоцитов всех образцов остается постоянным и варьирует в пределах 4,0–4,1 нм (рис. 7). Следует отметить, что в результате таблетирования размеры брыжейки уменьшаются. ва бентонита на объем микропор

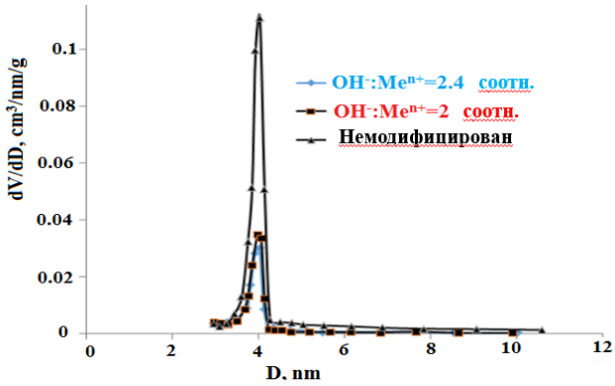

Рисунок 7. Зависимость кривой распределения диаметра пор от размера немодифицированного бентонита OH^-:I^+ соотношение

Для образцов первичного и модифицированного бентонита, нагретых до 400°C, наблюдались наиболее высокие значения удельной поверхности и пористости. Зависимость удельной поверхности и объема микропор от температуры нагрева для модифицированного образца очень сильная, особенно при максимальной температуре 400°C.

Из изображения (Рис.8) видно, что поры сорбента, полученные в присутствии темпланта ПЭГ-400, равномерно распределены по поверхности и имеют одинаковый размер, в то время как поверхность сорбентов, полученных в присутствии ГМДА, состоит из монодисперсных сферических морфологических наночастицы.

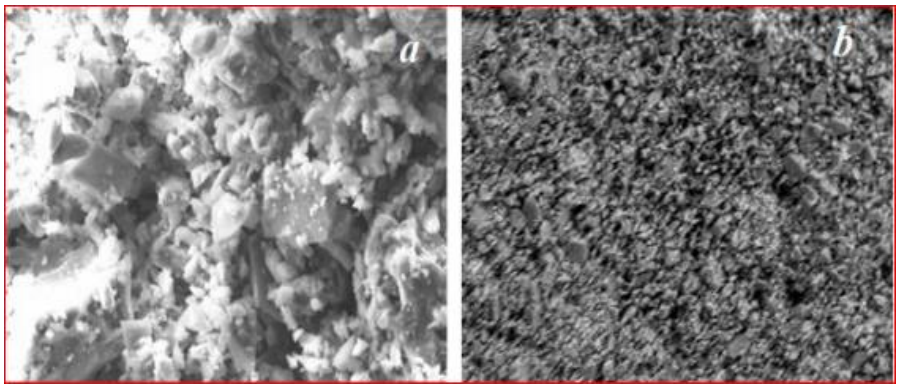

Рисунок 8. СЭМ-изображение композитов ЮКЦ-2 из навбахорского бентонита, полученное при pH=2,0 и pH=10,2 при 50°C.

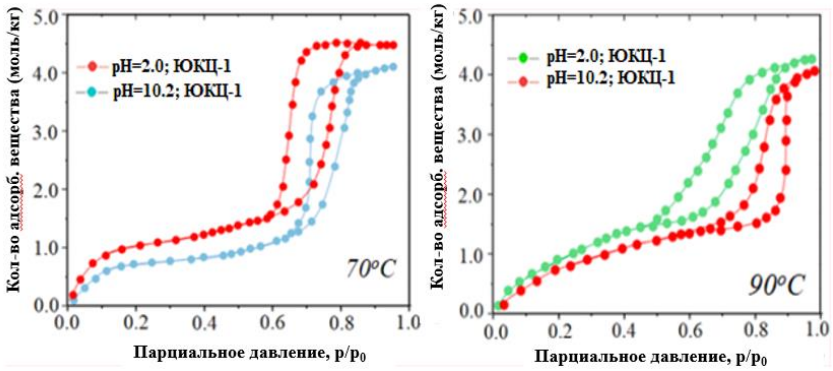

Рисунок 9. Изотермы сорбции паров бензола на сорбенте ЮКЦ-1 из навбахорского бентонита, полученные при различных температурах (70°C и 90°C)

ЮКЦ-1 полученный из навбахорского бентонита, позволяет провести качественный анализ изотерм сорбции в сорбенте, определить типы связывания воды в бентоне с материалом и этапы температуры его сушки.

Бентонитовая глина представляет собой коллоидно-капиллярно-пористый материал, представляющий собой сложную по природе и строению систему, имеющую различный состав влаги, энергия связи того или иного вида воды играет основную роль на разных стадиях ее обезвоживания

Выводы. Анализ резултатов экспериментального исследования по: термогравиметрии, рентгено- дифрактометрии, (XRD), микрорентгеновский (EDS) анализа, исследование изотерм сорбции в мезогидравлических сорбентах, сканирующей электронной микроскопии, обработки данных адсорбции влияние температуры нагрева на текстуры бентонита в технологии получения нанокатализатора показало, что измение температуры является решаюшим фактором, обеспечиваюший высокого качества и эфективность получения нанокатализаторов из цеолита – бентонита навбахорсого месторождения.

Литература

1. Lukaszczyk et al. Sorbents for Removal Surfactants from Aqueous Solutions. Surface Modification of Natural Solids to Enhance Sorption Ability // J. Appl. Pol. Sci. –2004. –No 2. –P. 1510-1515.
2. Wan, Ngah et al. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A Review // Bioresource. Technol. –2008. –V. 99. –P. 3935-3948.
3. Jiang, M et al. Removal of Pb(II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay / // Hazard. J. Matter. –2009. –V. 170. –P. 332-339.
4. H Xu et al. Kinetic research on the sorption of aqueous lead by synthetic carbonate hydroxyapatite / // Environ. J. Manage. –2008. –V. 86. –P. 319-328.33.
5. Обзор рынка бентонитовой глины и глино-порошка в СНГ. 7-е изд., перераб и доп. М. : Инфо-Майн, 2017. 182 с.
6. Bobomurodova S.Y. et al. Catalytic aromatization of oil satellite gases //International Journal of Advanced Science and Technology, 2020, 29(5), P. 3031–3039.
7. Fayzullaev N.I. et al. Catalytic change of C_1-C_4-alkanes//International Journal of Control and Automation, 2020, 13(2), стр. 827–835.
8. Fayzullaev N.I. et al. Synthesis of high silicon of zeolites and their sorption properties //International Journal of Control and Automation, 2020, 13(2), P. 703–709.
9. Mamadoliev I.I. et al. Optimization of the activation conditions of high silicon zeolite//International Journal of Advanced Science and Technology, 2020, 29(3), P. 6807–6813.
10. Omanov B.S. et al. Optimization of vinyl acetate synthesis process//International Journal of Control and Automation, 2020, 13(1), P. 231–238.
11. Fayzullaev N.I. et al. Physicochemical and texture characteristics of Zn-Zr/HSZ catalyst. Journal of Critical Reviews, 2020, 7(7), P. 917–920.

SAMARQAND UNIVERSITETI ILMIY AXBOROTNOMASI

НАУЧНЫЙ ВЕСТНИК SCIENTIFIC REPORTS

Texnik muharrir **Sh.Xoliqulov**

Muharrirlar:

I.Sulaymonov - fil.f.d., dotsent
E.Arziqulov - f.-m.f.d., dotsent
O.Yusupova - fil.f.n., dotsent

Mas'ul muharrir:

A. Sh. Yarmuxamedov - f.-m.f.n.

Muassis: Samarqand davlat universiteti Manzil: 140104,
Samarqand shahri, Universitet xiyoboni, 15.
Telefon: (0 366) 240-38-47, Faks: (0 366) 239-13-87 e-mail:
axborotnoma.uz
SamDU «Ilmiy axborotnoma» jurnali tahririyati kompyuterida terildi. Bosishga 12.08.2024-yilda ruxsat etildi. Qog'oz o'lchami A-4. Nashriyot hisob tabog'i 10,00
Buyurtma raqami 729. Adadi 30 nusxa.

ISSN 2181-1296

