

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **234351**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **413726**

(51) Int. Cl.
C01G 53/00 (2006.01)
C01G 39/00 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **28.08.2015**

(54) **Sposób otrzymywania nanokrystalicznego bezwodnego molibdenianu(VI) niklu(II) wysokiej czystości**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
09.05.2016 BUP 10/16

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
28.02.2020 WUP 02/20

(73) Uprawniony z patentu:

**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT
METALI NIEŻELAZNYCH, Gliwice, PL
WOJSKOWA AKADEMIA TECHNICZNA
IM. JAROSŁAWA DĄBROWSKIEGO,
Warszawa, PL
INNOVATOR SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Gliwice, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**KATARZYNA LESZCZYŃSKA-SEJDA,
Zabrze, PL
GRZEGORZ BENKE, Gliwice, PL
ANDRZEJ CHMIELARZ, Gliwice, PL
DOROTA KOPYTO, Gliwice, PL
TOMASZ MAJEWSKI, Warszawa, PL
JAN PIĘTASZEWSKI, Warszawa, PL
JERZY MICHAŁOWSKI, Warszawa, PL
ELŻBIETA PIETEK, Gliwice, PL
GRAŻYNA MACHELSKA, Gliwice, PL
KRYSTYNA WITMAN, Gliwice, PL
PIOTR GRZECHCA, Gliwice, PL**

PL 234351 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nanokrystalicznego bezwodnego molibdenianu(VI) niklu(II) wysokiej czystości, z rozpuszczalnych w wodzie soli molibdenu i niklu, stosowany zwłaszcza przy produkcji proszków stopowych.

Molibdenian(VI) niklu(II) po raz pierwszy został zsyntetyzowany w 1958 roku przez francuską grupę badawczą. Reakcję prowadzono w temperaturze 500°C, przez 48 godzin, mieszając w postaci stałej tlenek niklu(II) z tlenkiem molibdenu(VI).

Rok później niemiecki zespół badawczy zaproponował metodę syntezy molibdenianu(VI) niklu(II), polegającą na zmieszaniu tlenku niklu(II) z tlenkiem molibdenu(VI) z dodatkiem tlenku litu, w temperaturze 900°C.

K. Sieber ze swoimi współpracownikami w 1983 roku zmieszali stały tlenek molibdenu(VI) z tlenkiem niklu(II), w temperaturze 700°C, w celu uzyskania molibdenianu(VI) niklu(II). Według zaproponowanego sposobu reakcję należy prowadzić przez 48 h.

W 1980 roku zespół Forzattiego zaproponował metodę opartą na reakcji wodnych roztworów molibdenianu(VI) amonu z azotanem(V) niklu(II). W wyniku reakcji powstaje sól, którą najpierw suszy się w temperaturze 110°C, a następnie praży w temperaturze 600°C, przez 12 godzin.

Otrzymywanie molibdenianu(VI) niklu(II) w wyniku reakcji kwasu molibdenowego(VI) z azotanem(V) niklu(II), w temperaturze 85°C, przy pH równym 5,25, przez 15 h, w temperaturze 120°C, opisano w Journal of Molecular Catalysis A w 1989 roku.

W 2008 roku Hargreaves i jego współpracownicy opisali metodę polegającą na zmieszaniu wodnych roztworów azotanu(V) niklu(II) i molibdenianu(VI) sodu. Otrzymywany w ten sposób osad przeemywa się dwukrotnie wodą destylowaną, a następnie etanolem, po czym poddaje się suszeniu najpierw przez 15 h, w temperaturze 120°C, a następnie, przez 6 h w atmosferze azotu.

W syntezie molibdenianu(VI) niklu(II) ważną rolę odegrał również polski zespół naukowców, który w 2007 roku w Journal of Physics and Chemistry of Solids opisał metodę polegającą na zmieszaniu węglanu niklu(II), wodorotlenku niklu(II) i tlenku molibdenu(VI), a następnie prażeniu tak przygotowanej mieszaniny, przez 36 h, w zakresie temperatury wynoszącym 550–700°C.

Natomiast publikacja, w Materials Research Bulletin z 2004 r., dotyczyła metody otrzymywania NiMoO_4 polegającej na reakcji heptamolibdenianu amonu i azotanu(V) niklu(II) w metanolu i w obecności TMOS lub $\text{Si}(\text{OEt})_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$, w temperaturze pokojowej, z dodatkiem fluorku amonu. Z takiej mieszaniny wydziela się osad i kolejno suszy, w temperaturze 30°C, przez 16 h i praży się w temperaturze 675°C, przez kolejne 20 h.

W 2013 roku w Ceramics International opublikowano syntezę α -molibdenianu(VI) niklu(II) w reakcji $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ z Na_2MoO_4 w roztworze n-butanolu i izooktanu oraz wody. Według tej metody powstały osad suszy się i następnie przeemywa etanolem oraz ponownie suszy się w 110°C do uzyskania stałej masy i następnie praży się przez 8 godzin w temperaturze 400°C.

Najnowsza publikacja dotycząca NiMoO_4 pochodzi z 2015 roku z Sensors and Actuators B: Chemical i dotyczy syntezy formy nano β -molibdenianu(VI) niklu(II) uzyskiwanego w reakcji wodnych roztworów molibdenianu(VI) sodu z azotanem(V) niklu(II) w obecności etanolu i kwasu oleinowego. Tak strącony osad po oczyszczeniu w etanolu oraz cykloheksenie suszy się w temperaturze 180°C.

Jak widać, w literaturze istnieje wiele publikacji dotyczących wytwarzania molibdenianu(VI) niklu(II). Wadą ww. metod jest ich mała skala, brak określenia czystości wytwarzanego NiMoO_4 , jak również brak sposobów zagospodarowania roztworów odpadowych i odpadów stałych generujących straty cennych metali. Celem wynalazku jest więc wytworzenie NiMoO_4 , jako związku o wysokiej czystości, z zagospodarowaniem roztworów odpadowych w skali przemysłowej.

Istotą wynalazku jest sposób otrzymywania nanokrystalicznego bezwodnego molibdenianu(VI) niklu(II) wysokiej czystości korzystnie o wielkości cząstek poniżej 15 nm. Sposób polega na zmieszaniu wodnych roztworów rozpuszczalnych soli molibdenu i niklu w taki sposób, że do wodnego roztworu soli molibdenu(VI), zawierającego powyżej 5 g/dm³Mo, dodaje się suspensji w postaci przesyconego roztwór soli niklu(II), korzystnie w postaci chlorku i/lub octanu i/lub azotanu(V) i/lub siarczanu(VI), w takiej ilości aby w otrzymywanej mieszaninie stosunek molowy niklu do molibdenu był większy lub równy 1, a mniejszy niż 6 oraz korzystnie dodaje się 10–40% roztwór NaOH w ilości do 10 cm³ na każde 100 cm³ roztworu. Całość miesza się w temperaturze wynoszącej powyżej 20°C, w ciągu 15 do 120 minut, tak aby pH końcowe mieszaniny mieściło się w zakresie od 4,8 do 8,9. Tak wytrącony

osad rozdziela się od roztworu i oczyszcza wodą, przez repulpację, sedymentację i dekantację, dodając na każdy 1 g osadu 0,5–15 cm³ wody, korzystnie 1 cm³. Oczyszczanie prowadzi się w zakresie temperatury wynoszącym 60–80°C, przy intensywnym mieszaniu, stosując czas kontaktu wynoszący 10–60 minut. Operację oczyszczania powtarza się kilkakrotnie, nie mniej niż dwukrotnie i nie więcej niż dziesięciokrotnie. Roztwór oddziela się od osadu. Korzystnie do osadu dodaje się izopropanol i miesza się z nim w temperaturze 0–20°C, stosując na 1 g osadu 0,25–10 cm³ alkoholu, korzystnie 0,5 cm³, stosując czas kontaktu wynoszący w zakresie 5–30 minut, korzystnie 15 minut. Korzystnie osad oddziela się od izopropanolu i przemywa acetonem w temperaturze 0–20°C, korzystnie 10°C stosując na 1 g osadu 0,25–10 cm³ rozpuszczalnika, korzystnie 0,5 cm³, stosując czas kontaktu wynoszący w zakresie 2–10 minut. Tak oczyszczony osad suszy się najpierw w temperaturze pokojowej, przez 3–48 h, a następnie przez 3–8 h, w temperaturze 140°C oraz praży się przez 0,5–2 h, w zakresie temperatury 300–500°C. Po wystudzeniu w komorze bez dostępu powietrza osad, przenosi się do szklanego szczelnego naczynia, korzystnie przepłukanego argonem i przed zamknięciem wprowadza się argon w przestrzeń nad osadem. Roztwór pochodzący z wytrącania osadu można podzielić na dwie części. Pierwszą stanowiącą do 80% objętościowych zawraca się do etapu rozpuszczania soli molibden(VI). Drugą część roztworu łączy się z wodnymi roztworami powstałymi z oczyszczania wodą, i do tak połączonego roztworu dodaje się kwasu mineralnego do momentu uzyskania pH<1. Powstały osad rozdziela się od roztworu, który kieruje się do odzysku niklu znanymi sposobami.

Roztwór izopropanolu można zawrócić się do kolejnego oczyszczania. Sam izopropanol można oczyszczać się przez destylację, przy czym oczyszczanie izopropanolu następuje, gdy stężenie niklu lub molibdenu przekroczy 1 g/dm³. Oczyszczony w ten sposób izopropanol stosuje się w kolejnej szarży oczyszczania molibden(VI) niklu(II). Natomiast roztwór acetonu można również zawrócić się do kolejnego oczyszczania. Sam aceton można oczyszczać się przez destylację, przy czym oczyszczanie acetonu następuje, gdy stężenie niklu lub molibdenu przekroczy 2,5 g/dm³. Oczyszczony w ten sposób aceton stosuje się w kolejnej szarży oczyszczania molibden(VI) niklu(II).

Sposób według wynalazku umożliwia otrzymywanie wysokiej czystości bezwodnego związku w postaci nanokrystalicznej (<15 nm), co pozwala na jego zastosowanie w różnych dziedzinach, np: w katalizie, do otrzymywania proszków stopowych typu Mo-Ni, czy też do elektrowydzielania stopów Mo-Ni. Ujawniony wynalazek pozwala na otrzymywanie z wysoką wydajnością (bez strat cennych metali czyli: niklu i molibdenu) związku wysokiej czystości, o ustabilizowanych parametrach, w skali przemysłowej.

P r z y k ł a d I. Do 1000 cm³ wodnego roztworu molibden(VI) sodu o stężeniu 200 g/dm³ Mo dodano 355 cm³ wodnej suspensji siarczanu(VI), azotanu(V), octanu i chlorku niklu(II), o stężeniu niklu wynoszącym 350 g/dm³ i stosunku molowym soli do siebie 1:1:1:1, i dodano 1 cm³ 10% NaOH, uzyskaną mieszaninę o pH wynoszącym 7,8, mieszano 30 minut, w temperaturze 25°C, po tym czasie, osad od roztworu oddzielono przez dekantację i oczyszczano stosując 500 cm³ wody, oczyszczanie prowadzono przez 30 minut intensywnie mieszając wodę z osadem w temperaturze 60°C. Operację oczyszczania w wodzie powtarzano dwukrotnie. Po czym roztwór oczyszczający oddzielono od osadu przez filtrację i kolejno dodano 500 cm³ izopropanolu. Osad z izopropanolem mieszano w temperaturze 10°C przez 15 minut. Osad od izopropanolu oddzielono przez filtrację i kolejno przemywano 500 cm³ acetonu mieszając w temperaturze 10°C przez 5 minut. Osad od acetonu rozdzielono przez filtrację i kolejno suszono w temperaturze pokojowej, przez 24 h i kolejno przez 4 h w temperaturze 140°C oraz prażono przez 1 h w temperaturze 300°C. Po wystudzeniu w eksykatorze osad przenoszono do szklanej butelki przepłukanej argonem i przed zakręceniem kolejno wprowadzano argon w przestrzeń nad osadem. W ten sposób otrzymano 450 g nanokrystalicznego NiMoO₄ o średniej wielkości krystalitów 14 nm i o następującym składzie: 26,8% Ni, 43,8% Mo oraz <2 ppm Bi; <3 ppm Zn; <5 ppm W; <2 ppm As; <5 ppm Co; <3 ppm Mg; <3 ppm Cu; <5 ppm Pb; <5 ppm K; <10 ppm Na; <3 ppm Ca; <5 ppm Fe, <2 ppm Al, <2 ppm Cr. Uzyskano roztwór, powstały po wytrąceniu osadu, o objętości 1360 cm³ zawierający 2,4 g/dm³ Ni i 2,9 g/dm³ Mo oraz 1000 cm³ roztworu powstającego z oczyszczania wodą zawierającego 0,2 g/dm³ Ni i 0,6 g/dm³ Mo, jak również 500 cm³ izopropanolu zawierającego 0,01 g/dm³ Ni i 0,01 g/dm³ Mo oraz 500 cm³ acetonu o stężeniu 0,1 g/dm³ Ni i 0,1 g/dm³ Mo. Roztwór izopropanolu zawracano do kolejnej szarży oczyszczania nowej porcji osadu soli molibden(VI) niklu(II), przy czym oczyszczanie izopropanolu nastąpiło gdy stężenie niklu wyniosło 3 g/dm³. Natomiast roztwór acetonu zawracano do kolejnej szarży oczyszczania nowej porcji osadu soli molibden(VI) niklu(II), przy czym oczyszczanie acetonu nastąpiło, gdy stężenie niklu wyniosło 5 g/dm³.

P r z y k ł a d II. Do 1000 cm³ wodnego roztworu (NH₄)₂MoO₄ o stężeniu 200 g/dm³ Mo dodano 400 cm³ wodnej suspensji octanu niklu(II), o stężeniu niklu wynoszącym 380 g/dm³ uzyskaną

mieszaninę o pH wynoszącym 7,8 mieszano 40 minut, w temperaturze 30°C, po tym czasie, osad od roztworu oddzielono przez dekantację i oczyszczano stosując 460 cm³ wody, oczyszczanie prowadzono przez 30 minut intensywnie mieszając wodę z osadem w temperaturze 60°C. Operację oczyszczania w wodzie powtarzano pięciokrotnie. Po czym roztwór oczyszczający oddzielono od osadu przez filtrację i kolejno dodano 500 cm³ izopropanolu zawierającego 0,01 g/dm³Ni i 0,01 g/dm³ Mo. Osad z izopropanolem mieszano w temperaturze 10°C przez 15 minut. Osad od izopropanolu oddzielono przez filtrację i kolejno przemywano 500 cm³ acetonu o stężeniu 0,1 g/dm³Ni i 0,1 g/dm³Mo, mieszając w temperaturze 10°C przez 5 minut. Osad od acetonu rozdzielono przez filtrację i kolejno suszono w temperaturze pokojowej, przez 15 h i kolejno przez 4 h w temperaturze 140°C oraz prażono przez 1 h w temperaturze 300°C. Po wystudzeniu w eksykatorze osad przenoszono do szklanej butelki przepłukanej argonem i przed zakręceniem kolejno wprowadzano argon w przestrzeń nad osadem. W ten sposób otrzymano 435 g nanokrystalicznego NiMoO₄ o średniej wielkości kryształitów 12 nm i o następującym składzie: 26,8% Ni, 43,8% Mo oraz <2 ppm Bi; <3 ppm Zn; <5 ppm W; <2 ppm As; <5 ppm Co; <3 ppm Mg; <3 ppm Cu; <5 ppm Pb; <5 ppm K; <10 ppm Na; <3 ppm Ca; <5 ppm Fe, <2 ppm Al, <2 ppm Cr. Uzyskano roztwór, powstały po wytrąceniu osadu, o objętości 1410 cm³ zawierający 4,8 g/dm³ Ni i 4,7 g/dm³ Mo oraz 2340 cm³ roztworu powstającego z oczyszczania wodą zawierającego 0,3 g/dm³ Ni i 1,1 g/dm³ Mo. Jak również 500 cm³ roztworu izopropanolu zawierającego 0,02 g/dm³ Ni i 0,03 g/dm³ Mo oraz 500 cm³ roztworu acetonu o stężeniu 0,3 g/dm³ Ni i 0,3 g/dm³ Mo. Roztwór izopropanolu zwracano do kolejnej szarży oczyszczania nowej porcji osadu soli molibdenu(VI) niklu(II), przy czym oczyszczanie izopropanolu nastąpiło, gdy stężenie molibdenu wyniosło 1,5 g/dm³. Natomiast roztwór acetonu zwracano do kolejnej szarży oczyszczania nowej porcji osadu soli molibdenu(VI) niklu(II), przy czym oczyszczanie acetonu nastąpiło gdy stężenie molibdenu wyniosło 3,5 g/dm³.

Przykład III

Do 1000 cm³ wodnego roztworu (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O o stężeniu 200 g/dm³ Mo dodano 380 cm³ wodnej suspensji chlorku niklu(II), o stężeniu niklu wynoszącym 350 g/dm³ i dodano uzyskaną mieszaninę o pH wynoszącym 7,4 mieszano 30 minut, w temperaturze 35°C, po tym czasie, osad od roztworu oddzielono przez dekantację i oczyszczano stosując 600 cm³ wody, oczyszczanie prowadzono przez 30 minut intensywnie mieszając wodę z osadem w temperaturze 65°C. Operację oczyszczania w wodzie powtarzano dwukrotnie. Po czym roztwór oczyszczający oddzielono od osadu przez filtrację i kolejno dodano 500 cm³ izopropanolu. Osad z izopropanolem mieszano w temperaturze 10°C przez 15 minut. Osad od izopropanolu oddzielono przez filtrację i kolejno przemywano acetonem mieszając w temperaturze 10°C przez 5 minut. Osad od acetonu rozdzielono przez filtrację i kolejno suszono w temperaturze pokojowej, przez 24 h i kolejno przez 4 h w temperaturze 140°C oraz prażono przez 1 h w temperaturze 300°C. Po wystudzeniu w eksykatorze osad przenoszono do szklanej butelki przepłukanej argonem i przed zakręceniem kolejno wprowadzano argon w przestrzeń nad osadem. W ten sposób otrzymano 444 g nanokrystalicznego NiMoO₄ o średniej wielkości kryształitów 12 nm i o następującym składzie: 26,8% Ni, 43,8% Mo oraz <2 ppm Bi; <3 ppm Zn; <5 ppm W; <2 ppm As; <5 ppm Co; <3 ppm Mg; <3 ppm Cu; <5 ppm Pb; <5 ppm K; <10 ppm Na; <3 ppm Ca; <5 ppm Fe, <2 ppm Al, <2 ppm Cr. Uzyskano roztwór, powstały po wytrąceniu osadu, o objętości 1420 cm³ zawierający 9,4 g/dm³ Ni i 2,7 g/dm³ Mo oraz 1000 cm³ roztworu powstającego z oczyszczania wodą zawierającego 0,4 g/dm³ Ni i 0,7 g/dm³ Mo, jak również 500 cm³ izopropanolu zawierającego 0,02 g/dm³ Ni i 0,02 g/dm³ Mo oraz 500 cm³ acetonu o stężeniu 0,2 g/dm³ Ni i 0,2 g/dm³ Mo. Roztwory izopropanolu i acetonu zwracano do kolejnej szarży oczyszczania nowej porcji osadu.

Przykład IV

Do roztworu powstałego po strąceniu molibdenianu(VI) niklu(II) o objętości 710 cm³ zawierającego 9,4 g/dm³ Ni i 2,7 g/dm³ Mo dodano molibdenian(VI) sodu, w takiej ilości aby uzyskać 1000 cm³ roztworu o stężeniu molibdenu wynoszącym 200 g/dm³, jak również 355 cm³ wodnej suspensji siarczanu(VI) niklu(II), o stężeniu niklu wynoszącym 350 g/dm³. Uzyskaną mieszaninę o pH wynoszącym 7,7, mieszano 30 minut, w temperaturze 35°C, po tym czasie, osad od roztworu oddzielono przez dekantację i oczyszczano stosując 500 cm³ wody, oczyszczanie prowadzono przez 30 minut intensywnie mieszając wodę z osadem w temperaturze 75°C. Operację oczyszczania w wodzie powtarzano czterokrotnie. Po czym roztwór oczyszczający oddzielono od osadu przez filtrację i kolejno dodano 500 cm³ izopropanolu. Osad z izopropanolem mieszano w temperaturze 10°C przez 15 minut. Osad od izopropanolu oddzielono przez filtrację i kolejno przemywano 500 cm³ acetonu mieszając w temperaturze 10°C przez 5 minut. Osad od acetonu rozdzielono przez filtrację i kolejno suszono w temperaturze

pokojoyej, przez 24 h i kolejno przez 4 h w temperaturze 140°C oraz prażono przez 0,5 h w temperaturze 300°C. Po wystudzeniu w eksykatorze osad przenoszono do szklanej butelki przepłukanej argonem i przed zakręceniem kolejno wprowadzano argon w przestrzeń nad osadem. W ten sposób otrzymano 450 g nanokrystalicznego NiMoO_4 o średniej wielkości krystalitów 5 nm i o następującym składzie: 26,8% Ni, 43,8% Mo oraz <2 ppm Bi; <3 ppm Zn; <5 ppm W; <2 ppm As; <5 ppm Co; <3 ppm Mg; <3 ppm Cu; <5 ppm Pb; <5 ppm K; <10 ppm Na; <3 ppm Ca; <5 ppm Fe, <2 ppm Al, <2 ppm Cr. Uzyskano roztwór, powstały po wytrąceniu osadu, o objętości 1360 cm^3 zawierający 2,2 g/dm^3 Ni i 1,3 g/dm^3 Mo oraz 2050 cm^3 roztworu powstającego z oczyszczania wodą zawierającego 0,1 g/dm^3 Ni i 0,15 g/dm^3 Mo, jak również 500 cm^3 izopropanolu zawierającego 0,01 g/dm^3 Ni i 0,01 g/dm^3 Mo oraz 500 cm^3 acetonu o stężeniu 0,1 g/dm^3 Ni i 0,1 g/dm^3 Mo. Roztwory izopropanolu i acetonu zawrócono do kolejnej szarży oczyszczania nowej porcji osadu. Roztwór powstały po strąceniu osadu o objętości 1360 cm^3 zawierający 2,2/ dm^3 Co i 1,3/ dm^3 Mo, dzielono na dwie części, pierwszą o objętości 760 cm^3 zawrócono do kolejnego etapu strącania, a drugą o objętości 600 cm^3 łączono z 2050 cm^3 roztworu powstającego z oczyszczania wodą zawierającego 0,2 g/dm^3 Ni i 0,3 g/dm^3 Mo. Do roztworu powstałego po połączeniu, o objętości 2650 cm^3 zawierającego 0,7 g/dm^3 Ni i 0,5 g/dm^3 Mo, dodano 20 cm^3 H_2SO_4 . W ten sposób uzyskano 2,1 g H_2MoO_4 oraz 2670 cm^3 roztworu zawierającego 1,2 g/dm^3 Ni i <0,001 g/dm^3 Mo, który kierowano do odzysku niklu znanymi metodami. Roztwory izopropanolu i acetonu zawracano do kolejnej szarży oczyszczania nowej porcji osadu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania nanokrystalicznego molibdenianu(VI) niklu(II) wysokiej czystości przez zmieszanie rozpuszczalnych soli molibdenu i niklu, **znamienny tym**, że do wodnego roztworu soli molibdenu(VI) zawierającego powyżej korzystnie 5 g/dm^3 Mo, dodaje się suspensji zawierającej rozpuszczalne w wodzie sole niklu(II), korzystnie chlorek i/lub azotan(V) i/lub siarczany(VI) i/lub octan, w takiej ilości aby w uzyskanej mieszaninie stosunek molowy niklu do molibdenu był większy lub równy 1, a mniejszy niż 6 i dodaje się kolejno 10–40% roztwór NaOH w ilości do 10 cm^3 na każde 100 cm^3 roztworu, całość miesza się w temperaturze wynoszącej powyżej 20°C, w ciągu 15 do 120 minut, aż do uzyskania pH z zakresu 4,8–8,9.
2. Sposób wg zastrz. 1, **znamienny tym**, że wytrącony osad rozdziela się od roztworu przez dekantację mniej niż 2 razy i nie więcej niż 10, oczyszcza w temperaturze pokojowej dodając na każdy 1 g osadu 0,5–15 cm^3 wody, korzystnie 1 cm^3 , w temperaturze od 60 do 80°C, miesza w czasie kontaktu osadu z wodą 10–60 minut, po czym roztwór oddziela się od osadu przez filtrację.
3. Sposób wg zastrz. 1 lub 2, **znamienny tym**, że do oczyszczonego wodą osadu dodaje się izopropanol, miesza w temperaturze 0–20°C stosując na 1 g osadu 0,25–10 cm^3 rozpuszczalnika, korzystnie 0,5 cm^3 , w czasie 5–30 minut, a następnie osad oddziela się od rozpuszczalnika przez filtrację.
4. Sposób wg zastrz. 1, 2 lub 3, **znamienny tym**, że do oczyszczonego wodą i izopropanolem osadu dodaje się acetonu, w temperaturze 0–20°C stosując na 1 g osadu 0,25–10 cm^3 rozpuszczalnika, korzystnie 0,5 cm^3 , w czasie 2–10 minut, po czym osad oddziela się od rozpuszczalnika.
5. Sposób wg zastrz. 1, 2, 3 lub 4, **znamienny tym**, że suszenie przeprowadza się dwukrotnie w ten sposób, że pierwsze prowadzi się w temperaturze pokojowej przez 3–48 h, drugie przez 3–8 h w temperaturze 140°C oraz praży przez 0,5–2 h w temp. 300–500°C, a po wystudzeniu w komorze bez dostępu powietrza, osad przenosi się do szklanego naczynia, korzystnie przepłukanego argonem i przed zamknięciem wprowadza się argon w przestrzeń nad osadem.
6. Sposób wg zastrz. 1, 2, 3, 4 lub 5, **znamienny tym**, że roztwór pochodzący ze strącania osadu dzieli się na dwie części, pierwszą stanowiącą do 80% objętościowych zawraca się do etapu rozpuszczania soli molibdenu(VI), a drugą część roztworu łączy się z wodnymi roztworami powstałymi z oczyszczania wodą, i do tak połączonego roztworu dodaje się kwasu mineralnego aż do momentu uzyskania $\text{pH} < 1$, zaś powstały osad rozdziela się od roztworu, który kieruje się do odzysku niklu znanymi metodami.

7. Sposób wg zastrz. 1, 2 lub 3, **znamienny tym**, że roztwór izopropanolu po oczyszczaniu zawraca się i oczyszcza przez destylację, i tak oczyszczony izopropanol stosuje się w kolejnej szarży oczyszczania molibdenianu(VI) niklu(II), przy czym oczyszczanie acetonu następuje gdy stężenie niklu lub molibdenu przekroczy 1 g/dm^3 .
8. Sposób wg zastrz. od 4 do 7, **znamienny tym**, że roztwór acetonu po oczyszczaniu zawraca się do kolejnego cyklu, i tak oczyszczony aceton stosuje się w kolejnej szarży oczyszczania molibdenianu(VI) niklu(II), przy czym oczyszczanie acetonu następuje gdy stężenie niklu lub molibdenu przekroczy $2,5 \text{ g/dm}^3$.