電解酸化法によるアルカリ水溶液中での石炭の分解†

村形忠弘・高橋堅哉・森下郁郎・佐藤志美雄

山形大学工学部 物質工学科††

石炭を効率よく分解する方法として、電解触媒であるメディエーターを用いた電解酸化を取り上げ、これをアルカリ性の石炭スラリーに適用した。水の分解による酸素の発生を抑えて効率的に石炭のみを酸化分解するためのメディエーターを、石炭の酸化還元電位及び陽極の酸素発生電位を基に探索し、酸化還元対 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e} = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ が有効なメディエーターの一つであることを明らかにした。このメディエーターを太平洋炭の電解に適用し、その有効性を示した。さらに、このメディエーターが他の石炭にも使用可能かどうかを、電解反応を構成する化学反応過程の速度を種々の石炭について調べることで検討した。その結果、化学反応過程の速度は炭種に著しく依存し、概して石炭化度の高いものほど酸化速度が小さいことがわかった。このことは $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e} = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ が比較的石炭化度の低い石炭に有効なメディエーターであることを示している。

諸 言

石炭の分解法としては液化法¹⁰⁾、ガス化法¹¹⁾等の熱分解法が一般的であるが、電気化学的な方法を用いた石炭の分解法⁷⁾も検討されている。電気化学的な分解法には陽極における電解酸化と陰極における電解還元⁹⁾が考えられるが、石炭の分解には電解酸化の方が有効であり、酸性およびアルカリ性雰囲気下でのスラリー化した石炭の電解酸化が検討されている^{1~3)}。なかでも、A.R. Collett ら⁶⁾によって初めて系統的な研究が行われ、その後改良が加えられてきたアルカリ雰囲気下での石炭スラリーの電解酸化では、比較的速い速度で石炭が分解し、フミン酸および比較的低分子量の水に可溶性生成物が得られることが知られている^{4~6)}。

このようなアルカリ雰囲気下での石炭スラリーの電解酸化による分解法は、反応媒体が安価な水であること、常温での反応が進行すること、高価な反応装置を必要としないこと、また反応条件によってはそれ相当の反応速度を達し得ることなどより、石炭からの有用成分の回収法として興味深い方法である。しかし、Collett らの方法⁶⁾も含めて、従来の電解法はエネルギー効率の観点からなお検討すべき余地がある。すなわち、従来法では水の分解による酸素発生に至る過程で生成する $\text{OH} \cdot$ のような化学種が、石炭分解の活性種となるものと考えられ

る⁸⁾。したがって、石炭分解速度を上昇させるにはこの活性種濃度を増大させる必要があるが、これは同時に酸素発生速度も増大させ、電流効率の低下を来すことになると思われる。

そこで、エネルギー効率面での改善を図る目的で、著者らは電気化学的な触媒（以下メディエーターと称す）を用いて電解を行う、いわゆる、間接電解法に着目し、石炭の酸化分解へ応用を試みた。すなわち、水の分解による酸素の発生が起きる電位よりも低い電位でメディエーター還元体が陽極上で酸化され酸化体となり、次にこの酸化体が石炭を酸化しメディエーター自体は元の還元体に戻れば、メディエーターの酸化還元サイクルを通して石炭のみが酸化分解されるエネルギー効率の高い石炭分解法になるものと予想した。

本研究ではこのような間接電解法による石炭分解に効果的に働くメディエーターの探索と各種石炭への適用性を明らかにし、石炭分解法としての可能性を探ることを目的とした。

1. メディエーターの探索指針

Fig. 1 に酸素発生が起らない条件下で石炭を分解することが可能なメディエーターの酸化還元電位の条件を示した。陽極上に酸素が発生しないためには、陽極電位は酸素の発生が起きる電位すなわち酸素発生電位よりも卑な電位でなければならない。このような電位でメディエーター還元体が酸化体に酸化されるためには、メディエーターは酸素発生電位よりも卑な酸化還元電位を持つ必要がある。一方、生成した酸化体による石炭の酸

† 1994年2月28日受理；化学工学会第25回秋季大会（東京、1992年9月）にて発表

†† 〒992 米沢市城南 4-3-16

Fig. 1 Criterion for finding of an effective mediator

化はこれらの間での酸化還元反応である。石炭は様々な官能基を含むため単一の酸化還元電位を定義することは困難と思われる。しかし、酸化を受けることによる充分な分解が起こる電位を仮に石炭の酸化還元電位と見なせば、メディエーター酸化体が石炭を酸化分解可能であるためには、少なくとも石炭の酸化還元電位よりも貴な酸化還元電位を持つ必要がある。したがって、酸素の発生を伴わず石炭の酸化分解のみを進行させるには、Fig. 1の E_{eff} で示したような陽極上での酸素発生電位と石炭の酸化還元電位の間に酸化還元電位を持つメディエーターを用いる必要がある。

以上の条件に基づいてメディエーターの探索を行うには、陽極上での酸素発生電位と石炭の酸化還元電位の値が必要である。酸素発生電位についてはサイクリックボルタンメトリー (CV) 等を用いて測定可能である。しかし、石炭の酸化還元電位は、石炭が溶剤にほとんど不溶であるために通常の電気化学的測定法では測定が困難である。そこで、種々の酸化剤を用いて石炭の化学酸化実験を行い、石炭がどの程度の酸化還元電位を持つ酸化剤によって酸化分解されるかを調べることによって石炭の酸化還元電位の推定を行った。

2. 実験

2.1 石炭スラリー試料

Table 1 に今回用いた石炭の元素分析値を示した。こ

Table 1 Ultimate analyses of coals (wt%, daf)

Coal	C	H	N	O (diff.)
Yallourn	70.0	3.2	0.5	26.3
Taiheiyō	77.8	5.7	1.0	15.5
Horonai	80.5	5.6	1.0	12.9
Miike	85.3	5.3	0.9	8.5
Minami ohyubari	87.1	6.2	1.6	5.1
Chinese	89.3	5.0	1.2	4.5

Fig. 2 Electrolyzer

れらの石炭を 100 メッシュ以下に粉碎した後、所定量取り 1 N の NaOH 水溶液を加えて全量が 250 ml の石炭スラリーを調整し、電解酸化および化学酸化実験に用いた。以下、1 N の NaOH 水溶液については単にこれをアルカリ溶液と称することにする。

2.2 電解装置

Fig. 2 に電解装置の概略を示す。電解槽には内容積 300 ml のセパブルフラスコを用いた。電解槽内に底部にガラスフィルターが着いたガラス管を用いて外側の陽極室と内側の陰極室に分け、陽極室に石炭スラリーが陰極室には石炭スラリーからのアルカリ溶液のみが満たされるようにした。また、陽極室と陰極室双方にコンデンサーを装着し、電解槽をウォーターバスで加温した時に水の蒸発により液量に変化するのを防いだ。さらに、陽極室、陰極室ともに攪拌子を入れマグネチックスタラーにより攪拌した。電解はポテンシostat (北斗電工 HA-301 型) を用いて陽極の電位を一定に保つ定電位電解法に依って行った。この時、参照電極には飽和

カロメロ電極 (SCE) を用い、0.1 M の K_2SO_4 水溶液から成る塩橋により電解槽内の陽極近傍に導いた。電極には陽極、陰極とも表面積 50 cm^2 の Pt 板を用いた。

2.3 メディエーターの探索および最適陽極電位の設定

メディエーターを探索するためには先に述べたように陽極上での酸素発生電位と石炭の酸化還元電位の値が必要である。また、メディエーター還元体を陽極上で効率よく酸化するには適切な陽極電位を定める必要がある。そこで、これらについて以下の方法で検討した。

1) Pt 電極の酸素発生電位の測定 アルカリ溶液中での Pt 電極 (表面積 0.02 cm^2) の酸素発生電位を CV 測定から求めた。CV の測定には北斗電工製 HA-301 型ポテンシオスタットと HB-111 型ファンクションジェネレーターを用いた。

2) 石炭の酸化還元電位の推定 石炭 5 g を含む 250 ml のスラリーに種々の酸化剤を $8 \times 10^{-2}\text{ M}$ の濃度となるように加え、 60°C で 1 時間、攪拌下反応を行った。反応後、濾過および蒸留水を用いた洗浄を行い石炭残渣を取り出し、乾燥後重量を測定して、重量減少量から転化率を求めた。なお、石炭によってはそれ自体アルカリに可溶性成分を含む。そこで、酸化剤を加えないで同様の攪拌操作を行い、この分の補正を行い転化率を求めた。得られた転化率と用いた酸化剤の酸化還元電位の関係より石炭の酸化還元電位を推定した。

3) 石炭酸化陽極電位の設定 $1.2 \times 10^{-2}\text{ M}$ のメディエーター還元体を含む 250 ml のアルカリ溶液を Fig. 1 に示した電解槽に仕込み、 60°C で定電位電解を行った。一定時間毎に溶液を 4 ml サンプルングし、アルカリ溶液で適量に希釈した後、生成した酸化体量を吸光光度法により定量してメディエーター還元体の酸化速度を求めた。吸光光度の測定には日立 124 型分光光度計を用いた。また、電解電流をレコーダーに記録して流れた電気量を求め、酸化体生成量との関係から酸化体生成についての電流効率を求めた。以上のようにして求めた種々の陽極電位における酸化速度と電流効率から石炭酸化陽極電位を定めた。

2.4 メディエーターを用いた石炭の電解酸化と各種炭種への適用性

1) 石炭の電解酸化 石炭 1.25 g を含むスラリー 250 ml と所定量のメディエーターを電解槽に入れ 60°C で定電位電解を行った。電解後、遠心分離によりスラリー中の石炭を沈降させ上澄みを除いた後、吸引濾過を行いながら蒸留水、NaOH 水溶液 ($\text{pH} = 8-9$) の順で洗浄し濾液が無色透明になったのを確認した後、最後に Na 分を取り除くため HCl 水溶液 ($\text{pH} = 4-5$) で

Fig. 3 Cyclic voltammogram of Pt electrode in 1 N NaOH aqueous solution

洗浄して乾燥させた。乾燥後、重量を測定して転化率を求めた。

2) 電解酸化の各種炭種への適用性 電解酸化により最大達成可能な転化率を化学酸化実験から推定するために以下の実験を行った。電解酸化時と同じ 1.25 g の石炭を含む 250 ml のスラリーにメディエーター酸化体に相当する酸化剤を加えて 60°C で攪拌下反応を行い、反応後、電解実験と同様に濾過、洗浄および乾燥を行い転化率を求めた。この際、加えた酸化剤が完全に消費されるまで反応を継続した。

各種石炭の酸化速度に関する情報は電解酸化の時と同じ濃度の石炭スラリーに、メディエーター酸化体に相当する酸化剤を加え、その濃度変化から求めた。すなわち、酸化剤を $1.2 \times 10^{-2}\text{ M}$ となるように石炭スラリーに加えて、 60°C で攪拌下反応させる。反応中、時間毎にサンプルングした 4 ml のスラリーを、7% の HCl 溶液で 40 ml に希釈し濾過する。この濾液中に酸化体濃度を吸光度から求め、各種石炭について酸化体の消費過程を比較した。

3. 結果と考察

3.1 メディエーターおよび石炭酸化陽極電位の設定

Fig. 3 に Pt 電極の CV 曲線を示した。+1.0 V (vs. SCE) 付近から電解電流は顕著に増加しており、ここで用いたアルカリ溶液中での Pt 電極の酸素発生電位はこの電位付近に在ると考えられる。したがって、これ以上貴な電位では酸素発生が顕著になるため、メディエーターには +1.0 V (vs. SCE) より卑な酸化還元電位を持つものを用いる必要がある。Fig. 4 には石炭化度の大きく異なるヤルーン炭と中国炭を化学酸化した時の転化率を、用いた酸化剤の標準酸化還元電位 (vs. NHE) に対して示した。ここで、酸化還元電位の値には便宜的に標準酸化還元電位を用いたが、 KMnO_4 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ な

Fig. 4 Coal conversions obtained by chemical oxidation and their dependence upon the standard redox potential of oxidants. Coals : (○) Yallourn, (△) Chinese.

どは pH により酸化還元電位が変化し、実際の酸化還元電位はここに示した値とはかなり異なる。しかし、今回用いた中で最も標準酸化還元電位が卑な $K_3Fe(CN)_6$ でも石炭は酸化分解されており、またこの酸化剤の酸化還元電位は pH によらず一定である。したがって、石炭の酸化還元電位は少なくとも $K_3Fe(CN)_6$ の酸化還元電位である + 0.69 V (vs. NHE), すなわち + 0.448 V (vs. SCE) よりも卑な電位であると言える。以上の結果より、少なくとも + 0.448 V 以上、+ 1.0 V 以下 (vs. SCE) の酸化還元電位を持つメディエーターを用いれば酸素の発生を抑えた石炭の酸化分解が可能であると予想できる。そこで、以下ではアルカリ雰囲気下でも化学的に安定な酸化剤 $K_3Fe(CN)_6$ とこれの還元体に相当する $K_4Fe(CN)_6$ から成る酸化還元対 $Fe(CN)_6^{3-} + e = Fe(CN)_6^{4-}$ をメディエーター系として選び、石炭の電解を行った。

Fig. 5 はメディエーター還元体 ($Fe(CN)_6^{4-}$) からのメディエーター酸化体 ($Fe(CN)_6^{3-}$) の生成に最適な陽極電位を求める目的で、 $K_4Fe(CN)_6$ を種々の陽極電位で電解酸化した時の、生成した $Fe(CN)_6^{3-}$ の濃度の経時変化を示したものである。どの陽極電位においても $Fe(CN)_6^{3-}$ 濃度は 120 min 付近まで増加し、その後はほぼ一定値になっている。これは $Fe(CN)_6^{3-} + e = Fe(CN)_6^{4-}$ の電解反応が可逆的に進行し 120 min でほぼ平衡に達するためと考えられる。そこでこれを可逆一次反応として速度解析を行い、 $Fe(CN)_6^{3-}$ 生成の速度定数を求めた。また、平衡に達したと考えられる 120 min 以降の $Fe(CN)_6^{3-}$ の平均濃度からこれが生成するための理論電気量を求め、これを電解電流を積分して求めた実際に消費された電気量で除することにより $Fe(CN)_6^{3-}$ 生成の電解効率を求めた。Fig. 6 に求まった酸化速度定数と電解効率を示す。なお酸化速度定数は単位電極面積当

Fig. 5 $Fe(CN)_6^{3-}$ concentration-time profiles during anodic oxidation of $Fe(CN)_6^{4-}$ at various anode potentials. Anode potentials (vs. SCE) : (●) 0.2 V, (□) 0.6 V, (△) 0.8 V, (○) 1.0.

Fig. 6 Effect of anode potential on the rate and current efficiency of $Fe(CN)_6^{3-}$ oxidation

りで示した。Fig. 6 より酸化速度は陽極電位が + 0.6 V (vs. SCE) 付近で最大となり、また電解効率は陽極電位が貴になる程単調に減少していくことがわかる。そこで、本研究では酸化速度が最大となり、電解効率が 50% 程度になる + 0.6 V (vs. SCE) を石炭電解のための陽極電位に設定した。

Fig. 7 Coal conversions obtained by anodic oxidations with the present method using the mediator and with Collett's method using no mediator at 25°C (▼) and 50°C (◆).
Mediator concentrations : (△) 0 M, (□) 0.01 M, (○) 0.03 M.

3.2 メディエーターを用いた石炭電解特性

以上の検討に基づき $K_4Fe(CN)_6$ をメディエーター還元体として加え、+0.6 V (vs. SCE) の陽極電位で代表的な褐炭の一つである太平洋炭についてそのアルカリ性スラリーの電解酸化を行った。電解中に陰極からは水素発生による多量の気泡が生じるが、陽極からの気泡発生はわずかで、陽極電流の大部分は $Fe(CN)_6^{4-}$ から $Fe(CN)_6^{3-}$ への酸化に費やされているものと考えられる。また、電解中のスラリーをサンプリングして濾過し、濾液の色を観察したところ、電解の進行とともに無色から褐色更に黒色へと変化しており、生成した $Fe(CN)_6^{3-}$ により石炭が酸化分解され、分解生成物がアルカリ溶液中に溶出して行くことがわかった。この可溶物は酸性下では沈殿することより、カルボキシル基を多量に持つフミン酸と考えられる。また、分画分子量 3000 限外濾過膜 (Amicon, Inc. YM 型) を用いてこの可溶物を含む溶液からメディエーターと分子量 3000 以下の成分を取り除いた後 CV 測定を行うと、可溶物の酸化に基づく電流が見られた。さらに、この 3000 以上の分子量を持つ可溶物をアルカリ溶液中でメディエーターを用いずに +0.6 から +1.0 (vs. SCE) の電位で直接電解を行ったところ、溶液は黒色から橙色へと退色して行き、分画分子量 3000 の限外濾過膜を透過する成分が生成した。したがって、電解酸化によって得られた分解物は電気化学的に活性な物質であり、さらに電解酸化されればより低分子量の生成物になるものと予想される。

Fig. 7 は 0.01 M と 0.03 M の $Fe(CN)_6^{4-}$ 濃度で電解を行ったときの石炭転化率の経時変化を示したものである。転化率は電解時間とともに増加し、特に $Fe(CN)_6^{4-}$

Fig. 8 Coal conversions obtained by chemical oxidation with $Fe(CN)_6^{3-}$.
Coals : (○) Taiheiyō, (△) Horonai.

濃度が 0.03 M の場合には 480 min で 70% 程度に達した。また、 $K_4Fe(CN)_6$ を加えない場合には転化率は小さく、石炭の分解がほとんど進行しないことがわかる。また、同じ分解がほとんど進行しないことがわかる。また、同じ図上に、本電解法を従来法と比較評価するために、Collett らの方法に基づいて電解酸化を行った結果を示した。この結果は、最も高い転化率が得られた Ni 電極 (電極面積は Pt 電極と同じ) を用いた場合について示したものであるが、高々 20% 程度の転化率しか達成できず、本研究で採用したメディエーターを用いた電解法の優位性がわかる。更にこのときの陽極-陰極間の槽電圧は本電解法では 3-4 V であるのに対して Collett らの方法では 17V に達し、電解中は両極で著しい酸素と水素の発生が観察された。また電解電流密度も本電解法では電解初期で 12 mA/cm²、480 min 後で 2 mA/cm² であるのに対し、従来法では 20-40 mA/cm² 程度あり、低電圧、低電流にもかかわらず本電解系の方が高い電解速度を示すことがわかる。以上のような実験結果は、メディエーターを用いた本電解法が極めて効果的に作用することを示している。

3.3 メディエーターを用いた電解酸化の各種炭種への適用性

1) 転化率から見た石炭の反応性 Fig. 8 は太平洋炭および幌内炭についてメディエーター酸化体 ($Fe(CN)_6^{3-}$) に対応する酸化剤 $K_3Fe(CN)_6$ を用いて化学酸化を行った結果である。酸化剤濃度とともに転化率は増加し、太平洋炭では 70% 程度、幌内炭では 60% 程度の

Fig. 9 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ concentration-time profiles during chemical oxidation of coals.
Coals: (◇) Yallourn, (○) Taiheiyō, (□) Horonai, (■) Chinese, (△) Miike, (▲) Minamiohyubari.

値であると考えられる。太平洋炭の場合、この転化率は Fig. 5 に示した 0.03 M の $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ を用いて電解を行った時の最終転化率とほぼ一致している。また、太平洋炭と幌内炭の転化率を比較すると、石炭化度が高い幌内炭の方が転化率が低く、石炭化度が高い程、反応性は低下することが示唆される。

2) 石炭酸化速度から見た石炭の反応性 Fig. 9 は各種石炭を用いて化学酸化を行ったときの $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ の濃度の経時変化を示したものである。この経時変化より、石炭の種類によってその酸化速度が著しく異なることがわかる。なお、図の横軸は石炭により著しく酸化速度が異なり所要時間に差があるため対数表示にしてある。 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ の消費速度はヤルーン炭、太平洋炭ではかなり速く、これらの石炭は $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ により速やかに酸化されている。一方、中国、三池、南大夕張炭では石炭酸化速度がかなり遅い。このことは、石炭化度の大きい程、酸化速度が低下することを示唆している。このような特性は、高石炭化度炭程、縮合芳香環に富む構造を形成し、かつ酸素を含む官能基あるいは結合の量が減少するためと考えられる。

Fig. 10 は電解による $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ の生成速度と石炭酸化による $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ の消費速度を比較するために示したものである。 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ の生成については Fig. 5 の +0.6 V の陽極電位での $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ の電解酸化実験より、また $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ の消費については Fig. 9 の太平洋、中国および南大夕張炭の化学酸化実験より得られた値を示した。Fig. 10 より、太平洋炭では $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ の消失速度が生成速度よりもかなり速く、実際の電解においては電極表面での $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ の生成が律速段階になっていると考えられる。一方、南大夕張炭では $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ の消費速度が生成速度よりもかなり遅く、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ による

Fig. 10 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ concentration-time profiles during anodic oxidation of $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ and coal oxidation by $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$.
Symbol (●) represents $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ concentration increase during the anodic oxidation and symbols (○), (■) and (▲) represent $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ concentration decrease during oxidation of Taiheiyō, Chinese and Minamiohyubari coals, respectively.

石炭の酸化過程が律速段階になることがわかる。したがって、太平洋炭の場合には電極面積を増し $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ の生成速度を上げることなどによりさらに速やかな石炭分解が可能であることが予想できる。しかし、南大夕張炭のような石炭化度の高い石炭では、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ による石炭酸化が遅く、石炭粒子径を変えるなどの対策が必要と考えられる。以上の結果は $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ が比較的石炭化度の低い石炭に対して有効なメディエーターとして作用することを示している。

結 言

陽極の酸素発生電位および石炭の酸化還元電位の値から酸化還元対 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ をメディエーターに選り、これを用いてアルカリ雰囲気下で石炭スラリーの間接電解を行うことにより、酸素の発生を抑えた効果的な太平洋炭の酸化分解を行うことができた。この時の槽電圧は 3–4 V 程度であり、かなり低い電圧で効果的に石炭が酸化分解されることがわかった。しかし、メディエーター酸化体による石炭の酸化速度は著しく炭種に依存し、今回用いたメディエーター $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ は石炭化度の低い石炭に対して有効であるものと考えられた。

〔謝 辞〕 本研究では、平成 3 年度および 4 年度文部省科学研究費補助金エネルギー重点領域研究によって研究補助を受けたことを記すとともに、ここに感謝の意を表します。

Nomenclature

$A_{\text{red}}, B_{\text{red}}$	=reduced forms of mediator A and B
$A_{\text{ox}}, B_{\text{ox}}$	=oxidized forms of mediator A and B
$E_{A(\text{ox})/A(\text{red})}, E_{B(\text{ox})/B(\text{red})}$	=redox potential of mediator A and B
$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$	=anode potential at which oxygen is generated
E_{eff}	=redox potential of mediator which performs effectively coal oxidation
NHE	=potential of normal hydrogen electrode
SCE	=potential of saturated calomel electrode

Literature cited

- 1) Belcher, R.: *J. Soc. Chem. Ind.*, **67**, 213–216 (1948)
- 2) Coughlin, R. W. and M. Farooque: *Nature*, **279**, 301–303 (1979)
- 3) Dhooge, P. M. and S. M. Park: *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 1029–1036 (1983)
- 4) Eddinger, R. and D. Demorest: *Fuel*, **26**, 157–159 (1947)
- 5) Khundkar, M. H. and M. M. Kamal: *ibid.* **45**, 9–15 (1966)
- 6) Lynch, C. S. and A. R. Collett: *ibid.* **11**, 408–415 (1932)
- 7) Park, S. M.: *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 363–373 (1984)
- 8) Senftle, E., K. M. Patton and I. Heard, Jr.: *Fuel*, **60**, 1131–1136 (1981)
- 9) Sternberg, H. W., C. L. Delle Donne, R. E. Markby and I. Wender: *ibid.* **45**, 469–482 (1966)
- 10) Wen, C. Y. and E. S. Lee, Ed.: "Coal liquefaction", Addison-Wesley Publishing Co. Inc., Tokyo (1979)
- 11) Wen, C. Y. and E. Stanley, Ed.: "Coal Gasification for High and Low Btu Fuels", Addison-Wesley Publishing Co. Inc., Tokyo (1979)

Electrochemical Degradation of Alkaline Coal Slurry with an Electron Mediator

Tadahiro Murakata, Kenya Takahashi,
Ikuko Morishita and Shimio Sato

Dept. of Materials Science and Engineering, Yamagata University,
Yonezawa 992

Key Words : Coal Degradation, Anodic Oxidation, Mediator, Alkaline Coal Slurry

Coal degradation by anodic oxidation using an electron mediator was studied for alkaline coal slurry. To oxidize a coal effectively with insignificant oxygen generation, a suitable mediator system was sought on the basis of experimental results of redox potential of coals and an anode potential at which oxygen was generated. The experimental results showed that a redox couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ mediated effectively electrolysis of an alkaline slurry of Taiheiyō coal and was found to be suitable as the mediator system. To know whether or not the mediator system can be applied to other coals, the rate of a chemical reaction step involved in the anodic coal oxidation was studied for various coals. The results showed that the rate of the chemical reaction step decreased with higher rank coals. Thus, the present mediator system was suggested to be efficient for relatively low rank coals.