Seria: HUTNICTWO z. 27

1987

Nr kol. 864

Julian PLEWA, Janusz WEGRZYN, Stanisław ZAWIŚLAK

# REDUKCJA SIARCZANU WAPNIA WODOREM

Streszczenie. Z analizy termodynamicznej układu: Ca-S-O-H wynika, że przy ciśnieniu całkowitym równym p° siarczan wapnia redukuje się do CaO powyżej temperatury 1386 K. Poniżej tej temperatury produktami redukcji są CaS i CaO w proporcji zależnej od tego parametru. Wykazano, że dla temperatur niższych od 1200 K produktem redukcji jest prawie wyłącznie CaS.

Pomiary kinetyczne wykonane przy użyciu termowagi dały krzywe typu sigmoidalnego. Wskazuje to, że szybkość reakcji redukcji rośnie wraz ze wzrostem stopnia przereagowania i po osiągnięciu maksimum maleje. Otrzymane krzywe kinetyczne są przekształcalne afinicznie w zakresie temperatur: 1077-1169 K, a współczynniki przekształcenia afinicznego nie ulegają zmianie wraz ze wzrostem stopnia przereagowania. Może to wskazywać, że w wykazanym obszarze jest ustalona kontrola szybkości reakcji. Do opisu krzywych kinetycznych zastosowano równanie modelowe F2 dotyczące kontroli szybkości reakcji przez powstawanie i wzrost zarodków. Energia aktywacji wynosi 100 kJ/mol. Analiza fazowa potwierdziła przewidywania teoretyczne i wykazała, że produktem redukcji jest CaS - dla temperatur niższych od 1168 K, podczas gdy CaS z małą ilością CaO - dla temperatury 1168 K i wyższych.

## Wstep

Zachowanie się siarczanów metali w warunkach redukcyjnych stanowi przedmiot zainteresowań chemii i metalurgii. Wynika to z realizacji redukcji siarczanów w celu wytwarzania siarczków dla potrzeb przemysłu chemicznego oraz podczas ekstrakcji metali nieżelaznych z półproduktów. Redukcja siarczków metali należy do reakcji heterogenicznych, w których biorą udział faży skondensowane i faza gazowa, np. dwie fazy stałe i gaz. Dla tego typu reakcji brak jest uogólnień i dlatego trzeba analizować każdą z takich reakcji oddzielnie. Wstępne informacje o produktach możliwych do uzyskania w danych warunkach można osiągnąć na drodze analizy termodynamicznej.

## Analiza termodynamiczna reakcji redukcji siarczanu wapnia wodorem

Stabilność różnych związków układu Ca-S-0 może być przedstawiona na diagramie Kellogga we współrzędnych:  $lnp_{SO_2}$ ,  $ln(\frac{p_{H_2}}{p_{H_2}})$  w stałej temperaturze

(rys. 1). Na diagramie występują dwa punkty niezmienne, w których współistnieją trzy fazy skondensowane. Możliwa jest równowaga następujących faz skondensowanych:



Rys. 1. Obszary dominacji faz układu Ca-S-0 w temperaturze 1000 K. Na osiach odłożono logarytmy z prężności względnych

Fig. 1. Domination areas of the phase diagram of Ca-S-0 system in 1000 K. Logarithms of relative pressures have been shown on the axes

(A) Ca, Ca0, CaS, (1)

(B) Ca0, CaS, CaSO<sub>4</sub>. (2)

Reakcje określające równowagi w punktach niezmiennych diagramu mają postać:

- (A)  $2 \text{ Ca0} + \text{CaS} = 3 \text{ Ca} + \text{SO}_2$ , (3)
- (B)  $3 \operatorname{CaSO}_4 + \operatorname{CaS} \xleftarrow{} 4 \operatorname{CaO} + 4 \operatorname{SO}_2$ . (4)

Każda z wymienionych reakcji jest wypadkową dwóch reakcji przebiegających z udziałem dwóch faz skondensowanych. Reakcje, w których biorą udział dwie fazy skondensowane, są na diagramie Kellogga zobrazowane przez proste jednozmienne.

C

Reakcje określające równowagi na prostych jednozmiennych diagramu są następujące:

$$Ca0 + H_2 \stackrel{\longrightarrow}{\longleftarrow} Ca + H_2 0 \tag{5}$$

$$CaS + 2 H_0 \longrightarrow Ca + 2 H_0 + SO_0$$
(6)

$$CaS + 3 H_0 \longrightarrow Ca0 + 3 H_2 + SO_2$$
(7)

$$aSO_4 + 4 H_2 = CaS + 4 H_2 0$$
 (8)

$$CaSO_4 + H_2 \xleftarrow{} Ca0 + H_2 0 + SO_2$$
(9)

Jako składniki gazowe w wymienionych reakcjach wybrano SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>0 i H<sub>2</sub>. Natomiast dla wyznaczenia prężności cząstkowych pozostałych składników gazowych należy rozważyć reakcje:

$$\frac{1}{2} 0_2 + H_2 \xleftarrow{} H_2^0 \tag{10}$$

 $\frac{1}{2} S_2 + 0_2 \xleftarrow{} SO_2 \tag{11}$ 

 $\frac{1}{2}$  s<sub>2</sub> +  $\frac{1}{2}$  0<sub>2</sub>  $\overleftarrow{\qquad}$  so (12)

$$\frac{1}{2} \circ_2 + s \circ_2 \rightleftharpoons s \circ_3$$
 (13)

$$\frac{1}{2} S_2 + H_2 \longleftrightarrow H_2 S \tag{14}$$

Wartości logarytmów stałych równowagi powyższych reakcji dla temperatur: 1000 i 1200 K wyliczone w oparciu o dane [1] zestawiono w tablicy 1.

Obliczone wartości stałych równowagi pozwalają na wyznaczenie prężności cząstkowych składników gazowych w punktach niezmiennych diagramu – tablica 2.

Przedstawione obliczenia wskazują, że dla osiągnięcia równowagi pomiędzy  $CaSO_4$ , CaS i CaO - punkt (B) diagramu potrzebne są wysokie prężności cząstkowe  $H_2O$  oraz niewielkie prężności cząstkowe  $H_2$ . W wyniku redukcji siarczanu wapnia wodorem powstają produkty, których rodzaj zależy od temperatury i ciśnienia. Przy ciśnieniu całkowitym p° można uzyskać CaO - pojedynczy produkt lub mieszaninę CaO i CaS - dwufazowe produkty. Sam CaS nie utworzy się, ponieważ dla osiągnięcia równowagi w układzie wymagane są stężenia SO<sub>2</sub> odpowiadające występowaniu CaO. CaSO<sub>4</sub> nie będzie redukowa-

-

Tablica 1

Reakcja	1000 K	1200 K
(3)	- 146,5994	- 117,4195
(4)	- 34,8611	- 14,8364
(5)	- 40,7519	- 32,9810
(6)	- 65,0956	- 51,4574
(7)	- 24,3437	- 18,4763
(8)	20,8379	19,6896
(9)	- 3,5058	1,2133
(10)	23,2577	18,2643
(11)	34,7446	27,2851
(12)	7,6117	6,4419
(13)	0,6276	- 1,3104
(14)	4,9595	3,1377

Wartości logarytmów stałych równowagi reakcji

#### Tablica 2

Prężności cząstkowe składników gazowych w temperaturach: 1000 i 1200 K dla punktu niezmiennego (B) diagramu przy ciśnieniu całkowitym  $p = p^{\circ}$ . W ta-

 Con	1000 K	m - 1000 W
Gaz	T = 1000 K	T = 1200 K
so2	1,641 . 10 <sup>-4</sup>	2,449 . 10 <sup>-2</sup>
H <sub>2</sub>	5,434 . 10-4	7,039 . 10 <sup>-3</sup>
02	2,1 . 10 <sup>-16</sup>	2,6 . 10 <sup>-12</sup>
H20	9,939 . 10 <sup>-1</sup>	9,665 . 10 <sup>-1</sup>
S2	4,0.10 <sup>-7</sup>	1,214 . 10-4
H <sub>2</sub> S	4,918 . 10-4	1,789 . 10 <sup>-3</sup>
SO3	4,4 . 10 <sup>-12</sup>	1,1 . 10 <sup>-8</sup>
so	1,8 . 10 <sup>-8</sup>	1,1 . 10 <sup>-5</sup>

blicy wielkości te podano w postaci względnej  $\left(\frac{P_i}{O}\right)$ , p<sup>o</sup> = 101325 Pa

ny wodorem do CaS bez obecności powstałych SO<sub>2</sub> i Ca0; jeżeli ciśnienie całkowite w układzie wynosi p<sup>0</sup>, a w warunkach początkowych faza gazowa składa się z wodoru.

Zakres temperatur, w którym zachodzi reakcja redukcji siarczanu wapnia do tlenku wapnia, wynika z przebiegu reakcji (9) ograniczonej punktem niezmiennym (B).

Ze stechiometrycznych zależności reakcji (9) wynika, że  $p_{SO_2} = p_{H_2O}$ : Przyjmując, że ciśnienie całkowite w układzie wynosi p<sup>O</sup> oraz pomijając

#### Redukcja siarczanu wapnia wodorem

prężność cząstkową wodoru ( $p_{H_2} \approx 0$ ), prężność cząstkowa SO<sub>2</sub> wynosi  $p_{SO_2}$ = 0,5. Najniższa temperatura, dla której reakcja (B) osiąga tę wartość  $p_{SO_2}$ , wynosi T = 1386 K. Powyższe wskazuje, że przy ciśnieniu całkowitym p<sup>o</sup> reakcja (9) przebiega dla temperatur wyższych od 1386 K. Dla temperatur niż-szych redukcja CaSO<sub>4</sub> będzie przebiegała z utworzeniem CaO i CaS w proporcji zależnej od temperatury. Można zapisać, że dla temperatur niż-szych od 1386 K przebiega reakcja:

(S) 
$$nCaSO_4 + H_2 \xrightarrow{\longrightarrow} \frac{1-n}{3} CaS + \frac{4n-1}{3} CaO + \frac{4n-1}{3} SO_2 + H_2O$$
,

gdzie n liczba moli siarczanu wapnia, która przereaguje. Temperaturowa zależność wielkości n może być wyznaczona metodą minimalizacji entalpii swobodnej układu, podobnie jak to zrobiono w pracy [2]. Metoda obejmuje rozwiązanie równań bilansu masy i wyznaczenie minimum entalpii swobodnej układu. Układ o zdefiniowanych warunkach początkowych podlega reakcji (S), osiąga stan równowagi, w którym entalpia swobodna jest najmniejsza. Wyniki zestawiono w tablicy 3.

Tablica 3

Równowagowe ilości produktów redukcji  $CaSO_4$  wodorem. Ciśnienie całkowite  $p^0$ . Fazy skondensowane nie tworzą roztworów. Początkowa ilość wodoru  $n_{\rm H_2}^0 = 1$ 

	Pierwotne	Tempe-		Liczby moli		
Zakres temperatur, K	produkty	K	n	<sup>n</sup> Ca0	<sup>n</sup> CaS	
< 1386	Ca0 + CaS	1300	0,394	0,192	0,202	
		1200	0,273	0,031	0,242	
		1100	0,252	0,003	0,249	
>1386	Ca0	1400	1	1	0 -	

Przedstawione obliczenia wskazują, że dla temperatur niższych od około 1100 K produktem reakcji redukcji jest prawie wyłącznie CaS.

# Analiza kinetyczna redukcji siarczanu wapnia wodorem

Pomiary wykonano przy użyciu termowagi Sartorius, stosując stałą naważkę siarczanu wapnia o masie 300 mg. Substrat ten o czystości cz.d.a. został uprzednio wyprażony w 600°C i przesiany przez sito o wielkości oczka 0,063 mm. Używano gazowy wodór z butli o ustalonym przepływie w ilości około 3 l/min.



Rys. 2. Krzywe kinetyczne dla redukcji siarczanu wapnia wodorem. Masa początkowa siarczanu wapnia  $m_0 = 300$  mg. Przepływ wodoru V = 3 1/min Fig. 2. Kinetic curves for reduction of calcium sulphate by hydrogen. The initial mass of calcium sulphate  $m_0 = 300$  mg. Hydrogen flow v = 31/min

Próbkę CaSO<sub>4</sub> umieszczono w tygielku alundowym i zamocowano na belce wagi. Wstępne ogrzewanie do założonej temperatury prowadzono w atmosferze argonu. Po osiągnięciu wymaganej temperatury odcinano dopływ argonu i do układu wprowadzano wodór.

Za początek reakcji przyjmowano moment ustalenia się temperatury po zamianie gazów. Okres czasu od chwili wprowadzenia wodoru do układu do ustalenia się temperatury wynosił poniżej 40 s. Uzyskane wyniki zilustrowano na rys. 2. Przedstawione krzywe kinetyczne mają kształt sigmoidalny. Końcowy ubytek masy wskazuje, że dla redukcji przebiegającej w temperaturach niższych od 1173 K produktem reakcji jest siarczek wapnia. Wyniki analizy fazowej zestawiono w tablicy 4.

Tablica 4

Temperatura redukcji, K	Stwierdzone fazy					
1077	CaS					
1124	CaS					
1168	CaS, CaO (ślady)					
1223	CaS, CaO (małe ilości)					

Wyniki rentgenowskiej analizy fazowej produktów redukcji Aparat Kristalloflex 4. Promieniowanie Co K<sub>ot</sub>



Rys. 3. Zmiana szybkości redukcji w funkcji stopnia redukcji siarczanu wapnia wodorem

Fig. 3. The change of reduction rate in the function of reduction degree of calcium surphate by means of hydrogen

Uzyskane wyniki analizy fazowej potwierdzają przewidywania teoretyczne przedstawione w poprzednim rozdziale.

Zmianę szybkości redukcji siarczanu wapnia wodorem w funkcji stopnia przemiany przedstawiono na rys. 3. Wynika z nich, że w początkowym etapie szybkość redukcji rośnie, a następnie maleje.

Taki przebieg krzywych kinetycznych jest charakterystyczny dla kontroli szybkości przez zarodkowanie [3]. Zgodnie z tym założono, że w badanych warunkach redukcja siarczanu wapnia wodorem jest limitowana przez procesy powstawania i wzrostu zarodków.

Przed analizą matematyczną krzywych kinetycznych celowe jest sprawdzenie ich afiniczności. Jeżeli poszczególne krzywe kinetyczne są do siebie podobne, to dla danej serii pomiarowej można założyć ustalony rodzaj kontroli szybkości. Pomocne w tym względzie jest wykonanie przekształcenia afinicznego krzywych: stopień przereagowania - czas [4]. Jeżeli współczynniki przekształcenia afinicznego (w.p.a.) nie zależą od stopnia przereagowania, to może świadczyć to o tym, że nie następuje zmiana kontroli szybkości (w danej temperaturze).

Tablica 5

Т, К		at = 0,25		or = 0,50			<b>x</b> = 0,75			t(0.75)
	t min	w.p.a	E kJ	t min	w.p.a	E kJ	t min	w.p.a	E kJ	t(0,25)
1077	24,8	-	-	40,8	-	-	56,5	-	-	2,278
1121	11,1	0,448	95	17,5	0,428	97	23,5	0,416	100	2,117
1124	10,4	0,936	114	16,5	0,943	103	22,0	0,936	116	2,160
1162	5,0	0,480	105	8,0	0,485	104	11,0	0,500	100	2,200
1169	4,3	0,860	122	6,9	0,865	120	9,4	0,854	128	2,186
1233	2,1	0,488	67	3,6	0,522	61	5,0	0,532	59	2,381
1267	1,5	0,714	65	2,6	0,722	63	3,7	0,740	58	2,667

Wyniki sprawdzenia afiniczności krzywych kinetycznych

Natomiast w.p.a krzywych izotermicznych zależą od temperatury i dlatego dla stwierdzenia podobieństwa krzywych w danej serii temperaturowej należy porównać oszacowania energii aktywacji E.

W tablicy 5 zestawiono wartości czasów odpowiadających trzem wybranym stopniom przereagowania:  $\alpha = 0,25$ ; 0,5; 0,75 odczytane dla poszczególnych krzywych izotermicznych, jak również wartości w.p.a. i E. W zakresie temperatur: 1077-1169 K otrzymane krzywe kinetyczne są afinicznie przekształcalne, o czym świadczy podobna wartość parametru E. Ponieważ w.p.a. nie zmieniają się ze wzrostem stopnia przereagowania, to można przypuszczać, że kontrola szybkości reakcji nie zmienia się z czasem.

Do opisu krzywych kinetycznych zastosowano równanie w postaci:

 $g(\alpha c) = a_{0} + kt,$ 

gdzie:

g(or) - modelowe funkcje kinetyczne,

F2:	g (œ)	÷	[-ln(1	-	œ) <sup>2</sup>
			r		1
F3:	$\alpha(\alpha)$	=	-ln(l)	_	~1 ·

PT:  $g(\alpha t) = \ln\left(\frac{\alpha t}{1-\alpha t}\right)$ ,

 $\alpha = \frac{TG}{142.5}; \quad TG \quad w \text{ mg},$ 

a – stała odpowiadająca warunkom początkowym, k – stała szybkości reakcji,

t - czas.

(\*)

Tablica 6

Model	Para- metry	1077 K	1121 K	1124 K	1162 K	1169 K	1233 к	1267 K
	$a_0 10^2$	5,5740	1,0794	1,6570	2,1223	9,9672	6,6684	5,2890
F2	k 10 <sup>2</sup>	2,0264	5,3429	5,6792	11,8407	11,3683	21,7761	28,7802
	S(k) 10 <sup>2</sup>	2,7590	12,8622	12,7363	46,2206	18,5942	51,9382	121,2853
	r	0,9979	0,9956	0,9958	0,9932	0,9948	0,9952	0,9887
-	ao	0,3237	. 0,2469	0,2829	0,2631	0,3440	0,3365	0,3551
F3	k 10 <sup>2</sup>	1,3707	3,7015	3,7676	7,8867	7,7827	14,5331	18,4932
	s(k)10 <sup>4</sup>	1,7193	2,2622	2,0879	5,0021	25,2411	26,4402	51,9396
	r	0,9982	0,9993	0,9998	0,9997	0,9922	0,9972	0,9949
Í						20	2	
	ao	-3,0437	-3,73,56	-3,3383	-3,5734	-2,9956	-3,0992	-3,0282
PT	k 10 <sup>2</sup>	7,3761	21,1748	20,8688	45,5276	42,2326	81,14551	105,4416
	S(k)10 <sup>4</sup>	9,4122	80,6215	33,8331	162,3182	154,9861	290,0236	548,3502
	r	0,9981	0,9943	0,97	0,9932	0,9901	0,9893	0,9829

Wyniki dopasowania równania (\*) do danych doświadczalnych

gdzie:

S(k) - odchylenie standardowe parametru k,

r - współczynnik korelacji liniowej.

Wyniki dopasowania równania (\*) do danych doświadczalnych zestawiono w tablicy 6.

Można zauważyć, że wszystkie trzy modele bardzo dobrze opisują dane doświadczalne.

Wyboru pomiędzy modelem F2 i F3 można dokonać w oparciu o iloraz  $\frac{t(0,75)}{t(0,25)}$ . Teoretycznie wartość tego ilorazu dla modelu F2 wynosi 2,19, a dla modelu F3 1,69. Z danych zamieszczonych w tablicy 5 wynika, że dla temperatur z zakresu: 1077-1169 K wartość ilorazu  $\frac{t(0,75)}{t(0,25)}$  jest bliska teoretycznej wartości dla modelu F2. Dla pozostałych temperatur wartości ilorazu są większe.

Korzystając z wyznaczonych dla modelu F2 wartości stałych szybkości reakcji na rys. 4 przedstawiono zależność Arrheniusa. Dla zakresu temperatur: 1077-1169 energia aktywacji wynosi E = 100 kJ. Dla temperatur wyższych wartość tego parametru maleje.



Rys.'4. Zależność Arrheniusa dla redukcji siarczanu wapnia wodorem. Stałe szybkości reakcji wyznaczono na podstawie równania F2

Fig. 4. Arrhenius dependence for the reduction of calcium sulphate by means of hydrogen. The constants of the reaction rate have been calculated on the basis of F2 equation

#### Podsumowanie

Redukcja siarczanu wapnia w przepływie wodoru przebiega w temperaturach poniżej 1386 K z utworzeniem siarczku i tlenku wapnia, przy czym udział tego ostatniego rośnie z temperaturą. Wykonana analiza termodynamiczna wskazuje, że dla temperatur niższych od około 1100 K produktem redukcji jest prawie czysty CaS.

W literaturze [5] przeważa pogląd, że dla temperatur niższych od 1173 K produktem redukcji CaSO<sub>4</sub> jest CaS, a w temperaturach wyższych powstaje Ca0.

Krzywe kinetyczne uzyskane dla redukcji CaSO<sub>4</sub> wodorem mają kształt "sigmoidalny". Krzywe otrzymane w temperaturach 1077, 1121, 1124, 1162 i 1169 K są przekształcalne afinicznie. Może to wskazywać, że badany proces ma ustalony rodzaj kontroli szybkości.

W oparciu o przebiegi krzywych: szybkość redukcji - stopień przereagowania przypuszcza się, że redukcja jest limitowana przez powstawanie i

#### Redukcja siarczanu wapnia wodorem

wzrost zarodków. W wyniku redukcji  $\beta$ -CaSO<sub>4</sub> krystalizujący w układzie rombewym (a = 6,21, b = 6,95 i c = 6,96 Å [5]) przechodzi w CaS o sieci regularnej (a = 5,73 Å [5]). Zastosewany do opisu krzywych kinetycznych model F2 dotyczy procesów zarodkowania, przy czym wzrost zarodków jest dwuwymiarowy [6]. Obliczona wartość energii aktywacji wynosi 100 kJ/mol. Dla temperatur 1233 i 1267 K krzywe kinetyczne nie są przekształcalne afinicznie względem pozostałych, a oszacowana energia aktywacji jest mniejsza. Można dodać, że w tym przypadku produkty zawierają znaczne ilości CaO.

#### LITERATURA

- Barin I., Knacke O., Kubaschewski O.: Thermochemical properties of inorganic substances, Springer-Verlag, Berlin 1977.
- [2] Jacinto N., Sinha S.N., Nagamon M.: Metallurgical Transactions B, 14 B, 1983, 136-139.
- [3] Plewa J., Norwisz J., Romańska M., Hajduk N.: Therochimica Acta, 46, 1981, 217-228.
- Barret P.: Kinetyka chemiczna w układach heterogenicznych, PWN, Warszawa 1979, 124.
- [5] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. Calcium. Verlag Chemie, Weinheim, 1961, 701.
- [6] Fevre A., Murat M.: J. Thermal Analysis, 7, 1975, 445-463.

Recenzent: Doc. dr hab. inż. Maksymilian Sukiennik

Wpłynęło do Redakcji: 15.05.1085 r.

## КИНЕТИКА РЕЛУЦИРОВАНИЯ ВОДОРОДОМ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ

#### Резюме

Из термодинамического анализа системи Ca-S-O-H следует, что при полном давлении, равном р<sup>0</sup> сульфат кальция редуцируется к CaO выше температуры 1386 К.-Ниже втой температуры продуктами редукции являются CaS и CaO в отношении зависящим от втого параметра. Показано, что для инзвих от температур 1200 К продуктом редукции есть почти только CaS.

Кинстические измерения проведены с исследованием термовесов в протоке водереда, привели к кривым онгмондального вида. Это говорит о том, что скорость реакции редукции растёт с рестом стелени перереагирования и после достижения максимума понижается. Полученные кинстические кривые афинно преобразуватся в днапазоке температур 1070-1169 К. Козффициенты афинного преобразования не изменяются с возрастанием атепены перереагирования. Может это быть доводом на то, что в показанном диапазоме установлена контроль окорооти реакции.

Для описания кинетических кризых применено модельное уравнение F2, касавцееся контроля скорости реакции через возникновение и роот зароднией. Энергия активации разка 100 к J/моль. Фазовый анализ подтвердия теоретический прогнов и показая, что продуктом редукции ивияется CaS для температур инзвих чем 1168 К и CaS' с небольним количеством CaO для температуры 1168 К и более внооких.

KINETICS OF THE REDUCTION OF CALCIUM SULPHATE BY MEANS OF HYDROGEN

## Summary

The thermodynamic analysis of Ca-S-O-H system shows that at the total pressure equal  $p^{\circ}$  calcium sulphate is reduced to CaO above 1386 K. Below this temperature CaS and CaO are the products of this reduction in a proportion depending upon this parameter. It has been shown that for temperatures below 1200 K almost only CaS is the reduction product.

Curves of sigmoid type were obtained by kinetic measurements with the use of electronic microbalance. It points out that the reduction rate increases together with the increase of the degree of reaction and then decreases after reaching the maximum. The obtained kinetic curves are affinetely transformable in the temperature range 1077-1169 K, while the coefficients of this transformation do not change with the increase of reaction degree. It may show that in the given area the control of the reaction rate is the same. The F2 model equation concerning the control of reaction rate by the appearance and growth of nuclei has been used to describe kinetic curves. The activation energy equals 100 kJ/mol. The phase analysis confirmed theoretical expectations and showed that CaS is the product of reduction for the temperatures below 1168 K while CaS with small quantity of CaO for the temperatures equal 1168 K and higher.