

钒渣焙烧过程钒元素价态变化特征探讨

高 健^{1,2,3}, 吴 伟^{1,2,3}, 沙雨燕⁴, 钟 祥^{1,2,3}, 史志新^{1,2,3}

1. 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 四川 攀枝花 617000;
2. 攀钢集团研究院有限公司, 四川 攀枝花 617000;
3. 四川攀研检测技术有限公司, 四川 攀枝花 617000;
4. 攀钢集团 攀枝花钢铁有限公司, 四川 攀枝花 617000

摘要:综合利用光电子能谱及矿物分析仪,研究了钒渣及无盐焙烧阶段不同温度节点下的钒渣熟料的矿物组成及钒元素价态组成。结果表明:钒尖晶石、铁橄榄石和钙铁辉石含量随焙烧温度升高而下降,氧化铁、铁板钛矿、钒酸锰等矿物含量随焙烧温度升高而增加;随焙烧温度升高,钒渣逐步由以 V^{3+} 氧化为 V^{4+} 为主的边缘氧化向 V^{3+} 氧化为 V^{4+} 与 V^{4+} 氧化为 V^{5+} 共存的内部氧化过渡;钒尖晶石中钒的价态为 V^{3+} ,氧化态钒尖晶石中钒的价态为 V^{4+} ;钒渣及熟料矿物分析结果与钒元素价态分析结果之间一致性较好。

关键词:钒渣;无盐焙烧;钒元素;价态;变化;特征

中图分类号:TF841.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-2617(2024)02-0147-06

DOI:10.13355/j.cnki.sfyj.2024.02.006

目前,钠化焙烧—水浸、钙化焙烧—酸浸/碱浸等主流的提钒工艺及新兴的亚熔盐提钒工艺都是借助相关介质将钒渣中的低价不溶性钒(V^{3+})转换为高价可溶性钒(V^{5+}),以达到回收利用的目的^[1-2]。作为一种变价元素,如何快速、准确、有效地获取钒渣及其熟料中钒元素的价态信息,以便于更好掌握钒渣焙烧环节钒元素的价态演变规律,一直是钒渣提钒领域研究的关注点之一。传统元素价态分析法,如电位滴定法、容量法、分光光度法、XRF 法等,在测定样品中钒元素价态时须根据不同价态分别进行测定、计算,过程较为繁琐且易受杂质元素干扰^[3-7]。而 XPS(X 射线光电子能谱)作为一种无损表面探测光谱技术,具有制样简单、测试速度快、灵敏度及精度高等显著优势,广泛应用于金属、矿物、薄膜、电池等材料的表面成分及元素化合态研究^[8-11]。目前,已有 XPS 对钒价态方面的研究多局限于钒的各类简单氧化物^[12-16],在以含钒尖晶石为代表、以复杂钒氧化物为主要研

究对象的提钒领域应用研究较少,现有研究仅对某一特定焙烧温度条件下钒渣熟料中钒元素价态随氧化时长的变化规律,对钒元素价态随焙烧温度的变化规律未做进一步分析^[7]。除此之外,目前暂未发现类似涉及其他焙烧工艺,如无盐焙烧、钙化焙烧等焙烧阶段钒元素价态变化特征的报道。因此,试验采用无盐焙烧工艺,并综合 XPS、矿物分析仪对钒渣及焙烧过程不同温度节点下钒渣熟料中主要含钒物相的含量、特征形貌及样品表面价态变化特征进行了研究,重点考察了焙烧前后钒渣中钒元素价态随焙烧温度的变化规律。

1 试验部分

1.1 试验原料

试验用钒渣基本元素组成见表 1。可以看出:钒渣基本化学组成以 Fe、Si、V、Ti、Mn 等元素为主,还含有少量的 Mg、Al、Ca 等元素,P 元素含量低。

收稿日期:2023-11-07

第一作者简介:高健(1989—),男,硕士,工程师,主要研究方向为工艺矿物学。

表 1 钒渣基本化学元素组成

											%
Al ₂ O ₃	CaO	Cr ₂ O ₃	TFe	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	SiO ₂	TiO ₂	P	V
2.25	2.44	2.16	33.5	0.21	2.12	9.41	0.23	14.58	11.72	0.03	10.86

1.2 试验设备

TM2010 型马弗炉, MLA650 型矿物分析仪(测试参数:电压:25 kV;电流:40 mA;束斑:7.4), PHI5000 Vp II 型 X 射线光电子能谱仪(X 射线靶:单色化 Al K α ;功率:45.6 W;光斑大小:200 μ m;能谱扫描范围:0~1 200 eV;宽幅扫描间距:1 eV;窄幅扫描间距:0.1 eV。使用样品表面污染碳 C(1s) 峰结合能(284.8 eV)校正能谱)。

1.3 试验方法

取适量研磨至 -74 μ m 的钒渣样品,均匀分为 5 份,并压制成厚约 0.5 cm 的块状薄片,分别置于不同的氧化铝坩埚中;然后依次放入马弗炉内焙烧,焙烧气氛为空气,参考相关文献^[17-19]及现场工艺机制将焙烧温度依次设定为 600、700、800、850 和 900 $^{\circ}$ C;待达到焙烧温度后保温 2 h。这是因为温度较低时(不高于 800 $^{\circ}$ C),钒尖晶石等物相完全氧化分解时间较长,远大于 2 h;温度较高时(850~900 $^{\circ}$ C),在 2 h 内目标矿物钒尖晶石可基本氧化分解完全,继续延长焙烧时间变化不大,且钒渣熟料会严重烧结,导致后续浸出困难,钒转浸率下降^[19]。保温结束后将样品取出冷却至室温,并研磨至 -74 μ m 备用。将部分样品利用冷镶树脂制备成可供电镜及矿物分析仪使用

的反射光片,部分样品利用压片法制备成可供 XPS 使用的薄样片,XPS 分析样品的具体制备方法参照文献[7,20-22]。

2 试验结果与讨论

2.1 钒渣及熟料基本矿物组成

钒渣及不同焙烧温度节点下的熟料样品主要矿物组成见表 2,钒渣熟料 SEM 照片见图 1。可以看出:钒渣主要由钒尖晶石、铁橄榄石及钙铁辉石组成,其次为玻璃质、氧化铁等矿物。随焙烧温度升高,钒渣中的钒尖晶石、铁橄榄石、钙铁辉石含量逐渐降低,以氧化铁、铁板钛矿、钒酸锰、玻璃质等矿物为代表的氧化产物含量逐渐增加。焙烧温度低于 700 $^{\circ}$ C,钒尖晶石氧化程度较低,其氧化形式以形成氧化铁边的边缘氧化为主,氧化铁呈厚度不一的环带状分布于钒尖晶石颗粒边缘(图 1(a));焙烧温度大于 700 $^{\circ}$ C,钒尖晶石氧化逐渐加剧,其氧化形式由边缘氧化逐步过渡至内部氧化,颗粒内部开始析出晶形较差的细粒级铁板钛矿及无定形状钒酸锰(图 1(b)),且焙烧前期边缘氧化和内部氧化兼而有之,并随温度升高而全部转化为内部氧化。焙烧温度升至 850 $^{\circ}$ C 后,钒尖晶石完全氧化分解,其氧化分解产物主要为氧化铁、铁板钛矿及钒酸锰。

表 2 钒渣及熟料矿物组成

													%
样品	焙烧温度/ $^{\circ}$ C	钒尖晶石	铁橄榄石	钙铁辉石	玻璃质	氧化铁	铁板钛矿	氧化态钒尖晶石	钒酸锰	钒酸钙锰	辉石	石英	其他
钒渣	常温	49.02	27.91	14.37	1.81	2.15	1.79	0	0	0	0	0	2.95
sl600	600	48.84	24.72	14.31	3.72	4.87	1.88	0	0	0	0.02	0.01	1.63
sl700	700	46.93	21.86	14.48	4.82	8.02	2.12	0.65	0.06	0.03	0	0	1.03
sl800	800	4.04	20.0	7.91	9.75	13.03	21.23	13.96	8.04	1.02	0.11	0.11	1.21
sl850	850	0	12.89	4.61	16.30	18.76	30.72	0.08	14.05	1.27	0.36	0.50	0.46
sl900	900	0	2.41	0	17.41	26.20	24.25	0	22.3	0.18	5.60	1.17	0.48

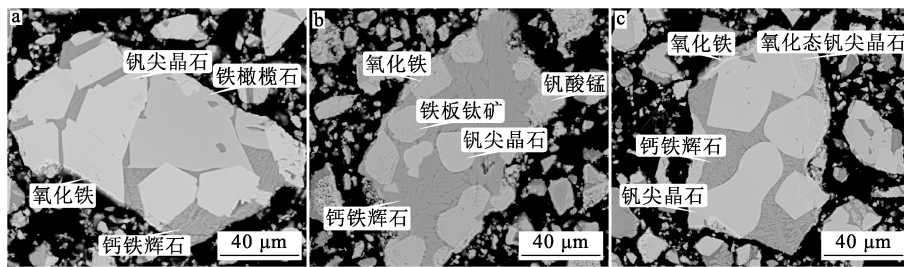
作为钒渣的主要硅酸盐胶结相之一,铁橄榄石的氧化分解进度要明显滞后于钒尖晶石,其快速氧化分解的起始温度大于 800 $^{\circ}$ C,甚至在焙烧温度达 900 $^{\circ}$ C 后,仍有部分铁橄榄石未完全分解,

其氧化分解的产物主要为氧化铁和玻璃质。焙烧温度在 700 $^{\circ}$ C 之下,钙铁辉石含量基本保持不变,表明其尚未发生氧化反应;焙烧温度升高至 800 $^{\circ}$ C 后,钙铁辉石含量大幅下降,表明其已发生

较程度的氧化分解。焙烧温度升高至 900 °C 后,钙铁辉石已完全分解消失,其氧化分解产物主要为氧化铁及玻璃质。

氧化态钒尖晶石作为钒尖晶石氧化的过程产物(图 1(c)),于钒尖晶石开始进入内部氧化阶段时出现。氧化态钒尖晶石出现的温度介于 600~700 °C 之间,与钒酸锰、钒酸钙锰等钒酸盐出现的温度区间基本保持一致,表明钒尖晶石只有在颗粒内部发生氧化后才会形成相应的钒酸盐。焙烧温

度低于 800 °C,氧化态钒尖晶石含量一直处于递增状态,温度大于 800 °C 后,其含量则迅速降低,至 900 °C 时该物相完全消失,表明钒尖晶石已彻底分解。此外,900 °C 的熟料样品中辉石含量相对较高,辉石实质上是以钙、镁、硅为主要成分的透辉石,为高温下含钙、镁的铁橄榄石、钙铁辉石氧化分解形成的部分无定型玻璃质结晶形成。该物相一般多与钒酸锰、钒酸钙锰等钒酸盐包裹连生,嵌布关系复杂,解离度低,对钒酸盐的后续浸出利。



a—600 °C; b—800 °C; c—700 °C。

图 1 钒渣熟料的 SEM 照片

2.2 V 元素价态分析

钒渣空白焙烧实质是钒渣中 V、Fe 等变价元素在氧化气氛中由低价态逐步氧化至高价态的过程。试验选取钒渣及焙烧阶段不同温度节点的熟料样品 6 个,利用 XPS 窄程精确扫描对样品表面的 V 元素价态分布情况进行分析。图 2 为钒渣及熟料 V 2p_{3/2} 峰能级图谱。

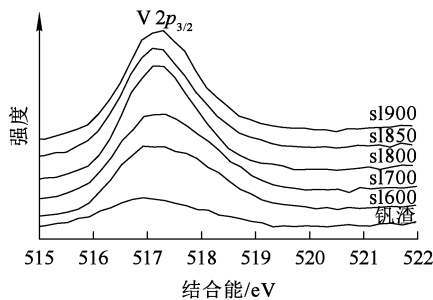


图 2 钒渣及熟料的 V 2p_{3/2} 峰能级图谱

作为过渡族金属元素,钒的价态信息主要通过 V 2p_{3/2} 峰的结合能大小来反应。由图 2 看出:s1600、s1700 及 s1800 3 个熟料样品的 V 2p_{3/2} 峰两侧不对称度相对较大,曲线斜率存在一定差异,表

明其 V 2p_{3/2} 峰型是由不同价态的钒元素叠加而成,即样品中的钒元素存在 2 种或 2 种以上的价态;钒渣、s1850 和 s1900 3 个样品的 V 2p_{3/2} 峰峰型相对规则,峰两侧曲线斜率基本一致,表明样品中的钒元素价态相对单一;随焙烧温度升高,V 2p_{3/2} 峰向右偏移,即熟料样品的 V 2p_{3/2} 结合能上升,由结合能与元素价态的关系^[7]可知,钒元素不断被氧化至高价态。

对图 2 中钒渣及熟料样品的 V 2p_{3/2} 峰进行分峰拟合,其中 V³⁺、V⁴⁺、V⁵⁺ 的 V 2p_{3/2} 结合能分别为 515.7、516.4 和 517 eV(参考 XPS 数据库推荐值及相关研究资料^[7])。钒渣及熟料样品 V 元素价态拟合图谱如图 3 所示。可以看出:钒渣中的钒为 V³⁺,这一拟合结果与长期以来对钒渣中钒价态的认知基本一致,而钒渣中的钒主要赋存于钒尖晶石中,即钒渣中的主要含钒物相钒尖晶石中的钒为 V³⁺;随焙烧温度升高,代表 V³⁺ 的拟合峰强度不断减弱,代表 V⁵⁺ 的拟合峰强度则逐渐增强,V⁴⁺ 的拟合峰仅存在于 600~800 °C 之间,其峰强度先增强后减弱。

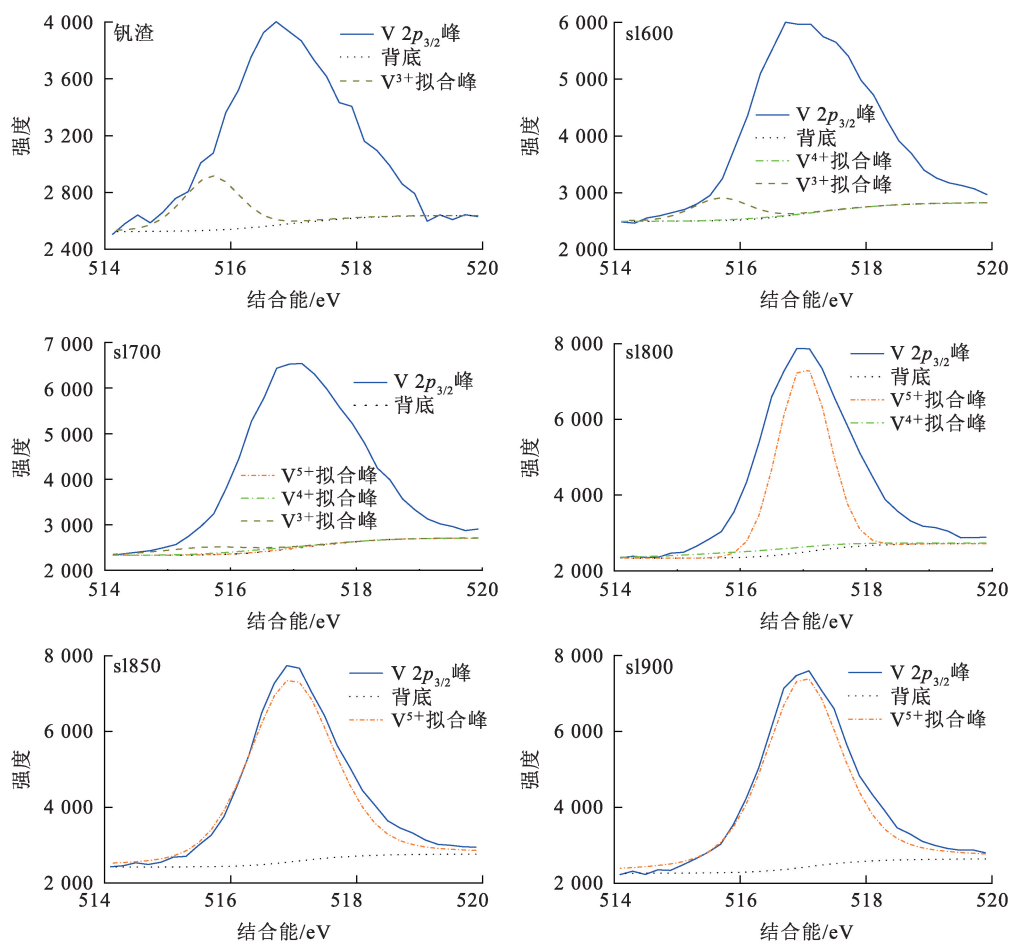


图 3 钒渣及熟料中 V 元素价态拟合图谱

为精确表征钒渣及熟料样品中钒元素各价态的分布比例,对拟合完成后的钒渣及熟料样品中 V^{3+} 、 V^{4+} 、 V^{5+} 的面积占比进行计算,结果见表 3。

表 3 钒渣及熟料中钒元素各价态面积占比 %

样品	焙烧温度/℃	V^{3+}	V^{4+}	V^{5+}
钒渣	常温	100	0	0
sl600	600	96.02	3.98	0
sl700	700	75.79	21.09	3.12
sl800	800	0	9.55	90.45
sl850	850	0	0	100
sl900	900	0	0	100

由表 3 看出:钒元素各价态面积占比变化情况与其拟合峰强度变化特征保持高度同步,随焙烧温度升高钒渣中 V^{3+} 面积占比降低, V^{5+} 面积占比增加, V^{4+} 面积占比先升高后降低。其中钒

尖晶石中钒的价态为 V^{3+} ,主要含钒氧化产物钒酸盐(钒酸锰、钒酸钙锰)中钒的价态为 V^{5+} ,即钒尖晶石含量随焙烧温度升高而逐渐降低,钒酸锰、钒酸钙锰等钒酸盐含量随焙烧温度升高而逐渐增大,这一结论与前文矿物分析结果一致。sl850 及 sl900 中钒元素价态为最高价 V^{5+} ,表明焙烧温度升至 850 ℃ 后,钒渣中的钒元素已全部氧化完全,这刚好与矿物分析结果中钒渣的主要含钒物相钒尖晶石在此温度节点下已氧化分解完全的分析结果相对应,说明钒渣及熟料中主要含钒物相的矿物分析结果与样品表面 V 元素价态的分析结果具有较好的相关性和一致性。

值得注意的是,焙烧温度为 800 ℃ 的温度节点下,矿物分析结果表明,sl800 中仍存在少量未氧化的钒尖晶石相;而样品表面价态分析结果则表明,该温度下的熟料样品中并无 V^{3+} 存在。这主要是因为 XPS 是一种对样品表面元素价态变化敏感较高的高精度电子设备,其光电子束的作

用深度仅为 0~10 nm;而通过对焙烧温度 800 °C 节点下的熟料形貌考察后发现,该部分未氧化的钒尖晶石主要以被铁橄榄石、钙铁辉石等硅酸盐矿物紧密包裹的形式存在(图 1(b)),其包裹相较厚,远大于纳米级,且焙烧过程中氧气并未完全渗透、破坏硅酸盐包裹相的包裹结构,导致部分被包裹其中的钒尖晶石相未能得到有效解离,故而 XPS 无法测试出其所含钒元素价态组成信息,致使该温度节点下的熟料价态分析结果与实际矿物组成之间的一致性出现一定偏差。

2.3 综合分析

总观钒渣空白焙烧过程,以钒尖晶石氧化分解进程为标准,钒渣氧化过程大致可分为两个阶段:第一阶段,焙烧温度低于 700 °C,该阶段为边缘氧化阶段,即钒尖晶石的氧化主要集中于颗粒边缘,以颗粒边部形成氧化铁为主,内部几乎无氧化,结合钒渣及不同温度节点下的钒渣熟料中 V 元素各价态面积占比数据及主要物相的含量特征不难发现,此阶段钒渣熟料中涉及的 V 元素价态变化主要为 V^{3+} 氧化为 V^{4+} ,且 V^{4+} 主要赋存于钒尖晶石颗粒边缘的氧化铁固溶体中;第二阶段,焙烧温度在 700~850 °C 之间,钒尖晶石的氧化以内部氧化为主,低温段兼具边缘氧化,随温度升高而逐渐全部转化为内部氧化,此阶段涉及的 V 元素价态变化主要为 V^{3+} 氧化为 V^{4+} 和 V^{4+} 氧化为 V^{5+} ,对应产物主要为氧化铁、铁板钛矿、氧化态钒尖晶石及钒酸锰、钒酸钙锰。结合矿物含量及钒元素价态占比数据可以推测,钒尖晶石氧化过程产物氧化态钒尖晶石实为以 V^{4+} 为主的含钒金属氧化物。电镜照片(图 1(c))及能谱数据(表 4,焙烧温度 700 °C)显示,该物相的基本晶形特征及微区元素组成与未氧化的钒尖晶石基本类似,因为部分氧化导致其组成中铁元素含量占比有所升高,钒元素含量占比有所下降。其中,焙烧温度为 700 °C 时,氧化态钒尖晶石含量较低,但价态占比数据显示该温度节点下钒渣熟料中的 V^{4+} 占比较高,其原因主要在于此温度条件下,钒尖晶石边缘氧化加剧,钒渣中的 V^{4+} 主要赋存于颗粒边缘生成的氧化铁中,钒尖晶石晶体内部氧化程度较低,致使赋存于氧化态钒尖晶石中 V^{4+} 极为有限。焙烧温度升高至 800 °C 后,熟料中的钒尖晶石已整体进入内部氧化阶段,结合此时熟料中的氧化态钒尖晶石含量达最值可知,此时熟料中的 V^{4+} 主

要赋存于该物相中,此前氧化铁固溶体中的 V^{4+} 已基本转化为 V^{5+} 。

表 4 钒尖晶石及氧化态钒尖晶石微区元素组成 %

矿物	O	Mg	Al	Ti	V	Cr	Mn	Fe
钒尖晶石	12.66	2.16	3.43	15.83	19.84	6.13	6.46	33.49
氧化态钒尖晶石	14.24	2.33	3.47	17.96	13.39	5.10	3.81	39.70

3 结论

采用无盐焙烧工艺,利用 XPS、矿物分析仪研究钒渣及焙烧过程不同温度节点下钒渣熟料的矿物组成及钒元素价态组成,得出如下结论:

1) 随焙烧温度升高,钒尖晶石、铁橄榄石及钙铁辉石含量逐渐降低,氧化铁、铁板钛矿、钒酸锰等氧化产物含量逐渐增加;

2) 随焙烧温度升高,钒渣逐步由边缘氧化向内部氧化过渡,钒元素价态变化由以 V^{3+} 氧化为 V^{4+} 为主逐渐转变为 V^{3+} 氧化为 V^{4+} 与 V^{4+} 氧化为 V^{5+} 并存,直至所有钒元素全部氧化为 V^{5+} ;

3) 钒元素价态分析认为钒尖晶石中的钒为 V^{3+} ,氧化态钒尖晶石中的钒为 V^{4+} ;

4) 钒渣及熟料矿物分析结果与对应样品的 V 元素价态分析结果之间具备较好的相关性和一致性。

作为提钒工艺的目标元素,明晰钒渣焙烧阶段钒元素的价态变化特征对于进一步完善钒渣氧化焙烧机制、指导钒渣焙烧工艺改进具有重要的现实意义和参考价值。

参考文献:

- [1] 李佳双,李金贵,吴昊天,等.从钒渣中提取钒的工艺研究进展[J].湿法冶金,2023,42(5):437-442.
- [2] 高健,钟祥,史志新.焙烧温度对高钙钒渣焙烧阶段关键生成物相的影响探讨[J].冶金分析,2022,42(9):32-39.
- [3] 田波,严川伟,屈庆,等.钒电池电解液的电位滴定分析[J].电池,2003,33(4):261-263.
- [4] 徐本平,易桂华,钟华,等.容量法测定氧化钒中的各种价态钒[J].分析化学,2002,30(11):1322-1324.
- [5] 那迪,韦祖凤,盛云程,等.用分光光度法测定盐酸溶液中的钒(V)[J].湿法冶金,2021,40(4):351-354.
- [6] 谭秉和,孙伟莹.X射线荧光光谱法对钒氧化物中不同价态钒的定量分析[J].岩矿测试,2000,19(4):245-248.
- [7] 宋文臣,李宏,张勇健,等.X射线光电子能谱分析钒渣熟料中钒的价态[J].冶金分析,2014,34(4):27-31.

- [8] 苗利静,江柯敏,段北晨,等. X射线光电子能谱和聚焦离子束法研究 FeCrAl 合金元素含量对涂层抗氧化行为的影响[J]. 分析测试技术与仪器, 2021, 27(3): 174-181.
- [9] 武彪,温建康,王淀佐. 黄铁矿表面 XPS 分析与生物浸出机制研究[J]. 稀有金属, 2017, 41(6): 720-724.
- [10] 杨蒙生,易泰民,郑凤成,等. 沉积态铀薄膜表面氧化的 X 射线光电子能谱[J]. 物理学报, 2018, 67(2): 230-239.
- [11] 周逸凡,杨慕紫,余峰权,等. X 射线光电子能谱在固态锂离子电池界面研究中的应用[J]. 物理学报, 2021, 70(17): 369-387.
- [12] 魏雄邦,蒋亚东,吴志明,等. 氧化钒薄膜成分及价态的深度刻蚀分析[J]. 材料导报, 2009, 23(22): 1-4.
- [13] MENDIALDUA J, CASANOVA R, BARBAUX Y. XPS studies V_2O_5 , V_6O_{13} , VO_2 of and V_2O_3 [J]. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1995, 71(3): 249-260.
- [14] CHEN Y S, XIE K, LIU Z S. XPS studies of V_2O_5 thin film at different temperatures and oxygen partial pressures [J]. Applied surface science, 1998, 126(3/4): 347-350.
- [15] MICKEVICIUS S, BONDARENKA V, GREBINSKIJ S, et al. The metals chemical states in hydrated vanadium oxides [J]. Micron, 2009, 40(1): 126-129.
- [16] HRYHA E, RUTQVIST E, NYBORGL L. Stoichiometric vanadium oxides studied by XPS [J]. Surface and Interface Analysis, 2012, 44(8): 1022-1025.
- [17] 高健,史志新,钟祥. 高钙钒渣焙烧过程中硅酸盐矿物变化特征研究[J]. 硅酸盐通报, 2022, 41(5): 1734-1741.
- [18] 高健,史志新,钟祥. 保温时间对高钙钒渣焙烧阶段关键生成物相的影响研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2022, 50(5): 19-25.
- [19] 付自碧. 钒渣空白焙烧清洁提钒工艺探讨[J]. 钢铁钒钛, 2019, 40(4): 17-23.
- [20] 苗利静,江柯敏,朱丽辉,等. X 射线光电子能谱测定固体粉末样品的制备方法比较[J]. 分析测试技术与仪器, 2020, 26(1): 56-60.
- [21] 全国微束分析标准化技术委员会. 表面化学分析分析前样品的处理: GB/T 28894—2012 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- [22] 全国微束分析标准化技术委员会. 表面化学分析分析样品的制备和安装指南: GB/T 30815—2014 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.

Discussion on Variation Characteristics of Vanadium Element Valence State During Roasting Process of Vanadium Slag

GAO Jian^{1,2,3}, WU Wei^{1,2,3}, SHA Yuyan⁴, ZHONG Xiang^{1,2,3}, SHI Zhixin^{1,2,3}

(1. State Key Laboratory of Vanadium and Titanium, Resources Comprehensive Utilization, Panzhihua 617000, China;

2. Pangang Group Research Institute Co., Ltd., Panzhihua 617000, China;

3. Sichuan Panyan Testing Technology Co., Ltd., Panzhihua 617000, China;

4. Panzhihua Steel & Vanadium Co., Ltd., Pangang Group, Panzhihua 617000, China)

Abstract: The mineral composition and valence state composition of vanadium clinker in vanadium slag and salt-free roasting stage at different temperature nodes were studied by photoelectron spectroscopy and mineral analyzer. The results show that the contents of vanadium spinel, ferroolivine and calciferite decrease with the increase of roasting temperature, while the contents of iron oxide, ferrotitanite and manganese vanadate increase with the increase of roasting temperature. With the increase of roasting temperature, the oxidation of vanadium slag from V^{3+} to V^{4+} is gradually transformed into the internal oxidation of V^{3+} to V^{4+} and V^{4+} to V^{5+} . The valence state of vanadium in vanadium spinel is V^{3+} and the valence state of vanadium in oxidation state is V^{4+} . The mineral analysis results of vanadium slag and clinker are in good agreement with the valence analysis results of vanadium element.

Key words: vanadium slag; salt-free roasting; vanadium element; valence state; variation; characteristic