

湿热环境下 NCM 三元锂离子电池热失控分析

张培红, 袁 威, 魏钟原, 李子建

(东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 从高温热滥用角度出发, 对高温高湿环境中三元锂离子电池的热失控行为进行实验和模拟的对比分析. 选择荷电量(SOC)为 50% 的镍钴锰三元锂离子电池(NCM523)作为研究对象, 利用恒定功率 1 kW 的电热炉作为外加热源, 加热 660s 后撤掉外热源, 进行湿热环境下 NCM 三元锂离子电池热滥用实验, 并利用 COMSOL 多物理场仿真软件进行数值模拟. 结果表明: 常湿条件下, 环境初始温度的提高, 造成热失控发生的时刻显著提前. 对于 SOC 为 50% 的 NCM 三元锂离子电池, 在相对湿度为 50% 的条件下, 当环境初始温度由 20℃ 增加到 40℃ 时, 电池达到热失控的时间提前了 20.2%; 在室温为 30℃ 条件下, 当环境湿度由 50% 增加到 100% 时, 热失控导致的最高温度增加了 37.2%. 高温高湿环境将造成 NCM 三元锂离子电池热失控的危险性显著增加.

关 键 词: 镍钴锰三元锂离子电池; COMSOL 多物理场; 热滥用; 热失控; 相对湿度

中图分类号: TM 912.9

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2020)06-0881-07

Thermal Runaway Analysis of NCM Lithium-Ion Battery in Humid and Hot Environment

ZHANG Pei-hong, YUAN Wei, WEI Zhong-yuan, LI Zi-jian

(School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: ZHANG Pei-hong, E-mail: zhangpeihong@mail.neu.edu.cn)

Abstract: From the perspective of heat abuse, the thermal runaway behavior of the NCM ternary lithium-ion battery in hot and high humid environment were analyzed based on tests and simulations. The NCM523 nickel-cobalt-manganese lithium-ion power battery with 50% SOC was selected as the object of study. An electric furnace with a constant power of 1 kW was used as an external heat source, after 660 s of heating, the external heat source was removed, and the heat abuse experiment of NCM ternary lithium-ion battery in humid and hot environment was carried out. The simulation was conducted by COMSOL Multiphysics software. The results show that for NCM lithium-ion battery with normal relative humidity, the increase of the initial surrounding temperature can lead to an earlier occurrence of the thermal runaway. Under 50% relative humidity, when the ambient temperature increases from 20 °C to 40 °C, the time for the battery to reach thermal runaway is shortened by 20.2%. At 30 °C, when the ambient humidity increases from 50% to 100%, the peak temperature in the process of thermal runaway is increased by 37.2%. The hot and high relative humidity has a significant enhancement effect on the risk of the thermal runaway of the NCM lithium-ion battery.

Key words: nickel-cobalt-manganese (NCM) lithium-ion battery; COMSOL Multiphysics; heat abuse; thermal runaway; relative humidity

近年来, 锂离子电池热失控引发的火灾爆炸事故频发, 造成了严重的人员伤亡和财产损失. 锂离子电池热失控的原因复杂, 例如热滥用、短路、

过充、针刺穿透和挤压等, 热滥用是主要原因之一^[1]. 国内外学者通过实验和数值模拟相结合的方法, 对热滥用导致的锂离子电池热失控的机制

和热失控行为进行了大量的分析. Ji 等^[2]基于绝热量热仪、300 ℃烘箱加热实验,对 32650 型电池进行了热失控分析,提出了适用于热失控预测预警的温升梯度等特征参数. Feng 等^[3]通过对大量绝热加速量热仪 (ARC) 和差示扫描量热仪 (DSC) 实验数据的分析,定义了锂离子电池热失控的三个特征温度并讨论了其热失控机制. Wang 等^[4]利用符合 ISO9705 标准的燃烧室研究了 50 A·h 磷酸铁锂/石墨电池的燃烧特性和最大放热率. Guo 等^[5]建立了在热滥用情况下电池温度分布的三维模型,通过实验和模拟结果的对比,分析电池内部产热、热传导和对流换热以及外部散热条件对电池温度分布及热失控行为的影响. 罗庆凯等^[6]基于电加热系统,对锂离子电池电量和充放电电流对热失控过程的影响进行分析,得出在恒定加热功率下,电池荷电量越高越容易发生热失控,电流越大放热反应越剧烈的结论. Zhao 等^[7]在防爆箱内用加热片对锂离子电池进行加热,通过实验和数值模拟的对比,以及加热温度、加热面积和散热速率对锂离子电池热失控行为的影响,分析热失控过程中电池内部副反应的类型. 赖彭飞等^[8]通过炉箱测试和 FLUENT 数值模拟,分析了 18650 型钴酸锂离子电池热失控的临界温度和荷电状态的关系. 目前,我国锂离子电池行业相关的国标对锂离子电池生产和储存过程中环境温度湿度提出了一定的要求,但是,在不同环境温度和湿度下高温热滥用导致锂离子电池热失控的机制和热行为的研究还远远不足. 本文利用实验和多物理场软件数值模拟相结合的方法,从高温热滥用角度出发,对比和分析高温高湿环境对三元锂离子电池的热失控行为及其危险性的影响.

1 锂离子电池动力热失控基本理论

电池热滥用情况是现实生活中电池工作极有可能出现的工况,例如高温暴晒或接触到火源等. 锂离子电池和周围环境的热交换过程受初始环境温度、湿度、通风情况和边界条件等因素影响,并进一步导致电池内部正极、负极、电解液等的分解反应和相互作用,造成锂电池内部副反应热的产生,最终导致热失控的发生.

锂电池和周围环境的热交换过程的能量守恒方程见式(1):

$$mc_p \frac{dT}{dt} = G - L + Q_{total} \tag{1}$$

其中: m 为电池质量; c_p 为定压比热容; dT/dt 为

锂离子电池平均温度的升高速率; G 为电池从外部环境获得的热增益速率; L 为单元锂离子电池向其他单元电池或电池组,以及向外部环境的热损失速率; Q_{total} 为锂离子电池工作时内部的总产热速率.

电池从外部环境获得的热增益速率 G , 受外部环境条件如温度、湿度、通风情况以及外热源等因素影响. 热损失速率 L 由通风情况、电池 (组) 和周围边界传热性能等因素共同决定^[9-10].

正常工作状态下,锂离子电池工作时内部的总产热速率 Q_{total} , 包括反应热 Q_{react} , 焦耳热 Q_{joule} 和极化热 Q_{polar} , 见式(2):

$$Q_{total} = Q_{react} + Q_{joule} + Q_{polar} \tag{2}$$

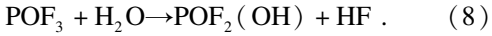
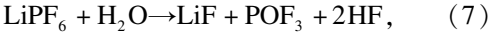
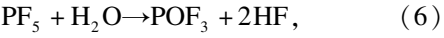
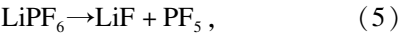
在发生热失控过程中,电池温度会急剧升高,进而内部材料会逐渐发生分解反应,释放出大量的热量,与此同时,电池内部材料之间会发生反应,进一步释放热量,该过程中产生的热量称为副反应热 Q_{side} . 副反应热主要包括 SEI 膜分解产热 Q_{sei} 、电解液分解产热 Q_{ele} 、负极与电解液反应产热 Q_{neg} 、正极与电解液反应产热 Q_{pos} . 此时,锂离子电池内部总产热量 Q_{total} 可表示为式(3)和式(4)^[11-13]:

$$Q_{total} = Q_{react} + Q_{joule} + Q_{polar} + Q_{side} \tag{3}$$

$$Q_{side} = Q_{sei} + Q_{neg} + Q_{pos} + Q_{ele} \tag{4}$$

根据文献[14],随着环境温度的升高,锂离子电池副反应热 Q_{side} 随之增大.

环境湿度的增加,会加剧电解液分解物和水蒸气的反应. 电池鼓包并且外壳破坏以后,内部析出的电解液 $LiPF_6/EC + DMC$ 体系在高温下分解释放出 PF_5 , 并与空气中水蒸气反应生成 HF , POF_3 (见式(5)~式(8)),使得电池副反应热 Q_{side} 和湿热环境中锂离子电池内部温升速率 dT/dt 增加,降低了电解液的热稳定性.



2 湿度对热失控行为影响的实验研究

实验在尺寸为 6 000 mm × 1 500 mm × 2 000 mm 的实验平台内进行. 该实验平台内装设有环境温湿度控制系统,以创造符合实验环境要求的理想的实验条件. 选取某品牌 NCM523 三元锂离子电池 (6 A·h) 进行实验,分别在电池上、下表面各设置 2 个 K 型铠装热电偶,炉盘表

面和距离电池上表面 5 cm 处各设置 1 个热电偶. 调节环境温湿度, 利用热电偶监测外加热源作用下 NCM523 三元锂离子动力电池达到热失控的演变过程, 分析不同湿热环境下热滥用导致热失控的临界条件.

2.1 常湿条件下热失控分析

在室温为 30 ℃, 空气相对湿度 (RH) 为 50% 的环境中, 利用 SOC 为 50% 的电池, 进行三组实验, 每组实验结束后, 开启通风机和环境湿度控制系统, 待实验平台内环境温湿度恢复到设定的初

始环境条件后, 再进行下一组实验. 三组实验均利用恒定功率 1 kW 的电热炉作为热源, 加热到 660 s, 撤掉外热源.

从实验过程来看, 在三组实验中, 被加热的电池均经历了电池鼓包、少量冒烟、泄气、大量冒烟的热失控现象. 电池 3 在实验时发生起火, 其他两组未发生起火, 其原因可能与电池个体差异有关. 对电池加热实验过程中主要实验现象出现的时间进行统计分析, 见表 1. 电池 3 的实验过程如图 1 所示.

表 1 主要实验现象发生时间统计 (室温 30 ℃, 相对湿度 50%, SOC 50%)
Table 1 Statistics on occurrence time of main experimental phenomena (room temperature 30 ℃, relative humidity 50%, SOC 50%)

序号	开始加热/s	电池鼓包/s	停止加热/s	电池泄气/s	起火/s	火焰熄灭/s
电池 1	0	525	660	736	—	—
电池 2	0	529	660	760	—	—
电池 3	0	514	660	754	759	791

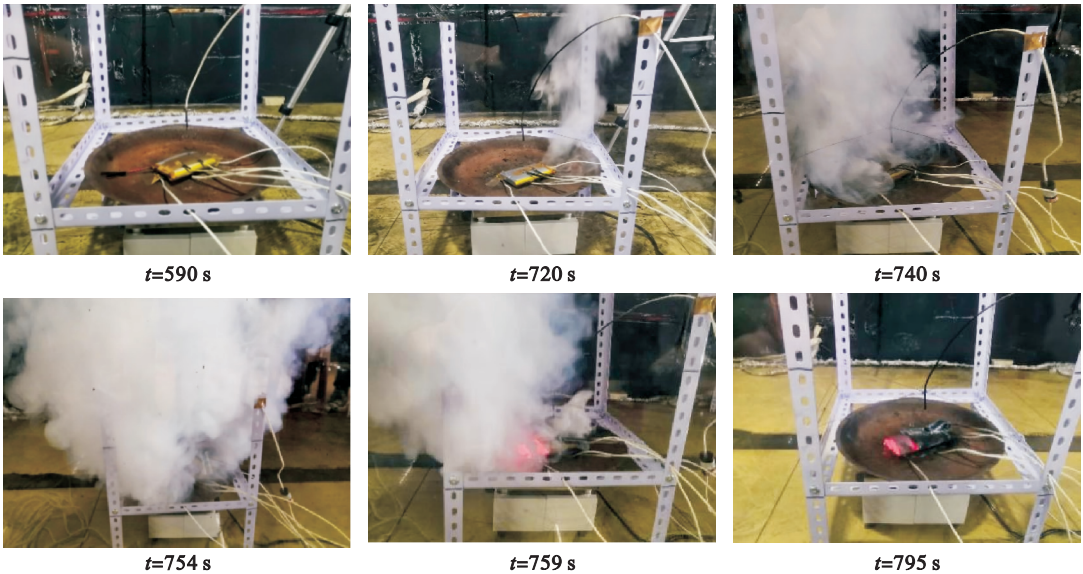


图 1 锂离子电池热失控过程
Fig. 1 Thermal runaway process of the lithium-ion battery

对每组实验电池上下表面的两个热电偶温度数值取平均值, 得到电池上下表面温度曲线, 见图 2 和图 3.

由图 2, 3 可以发现, 在开始利用外热源加热电池后 400 s 之内, 由于电池下表面直接接触炉盘, 电池下表面温升速率较大, 上表面温升速率较小, 3 个电池下表面和上表面的温度均保持一致, 无明显差异, 说明这个期间电池的温升主要受外界热源热传导作用的影响, 内部尚未发生电池副反应. 400 ~ 660 s 期间, 电池下表面温度突升, 且 3 个电池下表面温升速率呈现明显差异, 说明期间

电池内部已经开始发生副反应, 期间电池开始鼓包和少量的冒烟, 由于初期的内部副反应不强烈, 电池上表面温度温升速率变化不大, 3 个电池上表面温度也没有明显差异. 660 s 以后, 电池下表面温度有短暂的突降, 是撤掉了外加热源的缘故. 750 s 左右, 电池软包外壳破裂, 电池开始泄气的同时, 电池上下表面温度同时出现骤升, 该过程中 3 个电池上下表面温升幅度的差距较大, 其中第 3 组电池由于起火, 表面温度达到了最高, 这种现象可能是由于电池单体差异所引起. 燃烧结束后, 电池温度开始缓慢下降, 热失控过程结束.

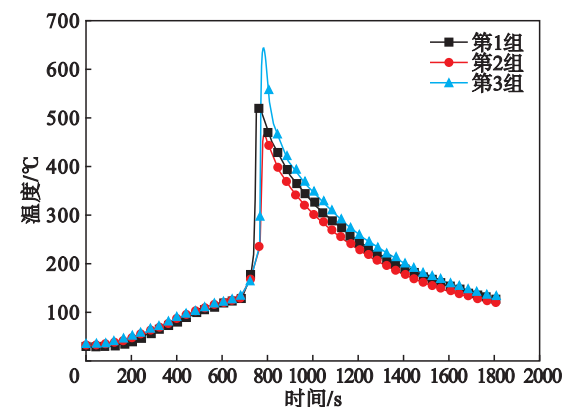


图 2 锂离子电池上表面温度曲线
Fig.2 Temperature of upper surface of the lithium-ion battery

结合锂离子电池上、下表面温度对比曲线可知,3 组加热实验中锂离子电池上表面温度大约在 110 ℃左右(500 s),电池开始鼓包,说明内部开始发生副反应;电池上表面温度达到 210 ℃左右时,电池开始泄气,说明电池开始进入完全热失控阶段,且在该实验工况下可能发生电池起火现象.

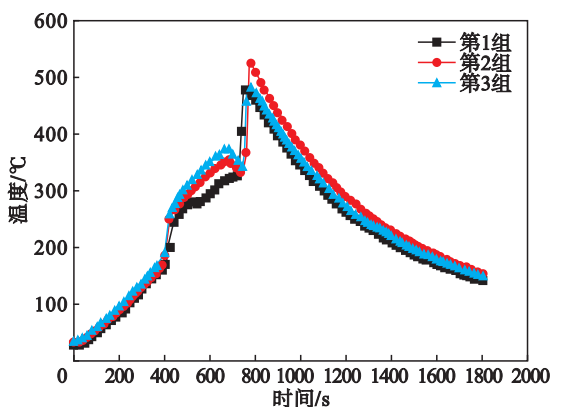


图 3 锂离子电池下表面温度曲线
Fig.3 Temperature of lower surface of the lithium-ion battery

当电池发生起火后,电池上表面达到的最高温度会比未起火的电池高 100 ℃左右.选择电池上表面温度进行分析,在室温 30 ℃,常湿条件下加热锂电池发生热失控的临界参数统计见表 2.表中电池发生泄气时的温度和时间分别为发生热失控的临界温度和时间.

表 2 热失控临界参数统计(室温 30 ℃, RH 50%, SOC 50%)						
Table 2 Statistics of critical parameters of thermal runaway(room temperature 30 ℃, RH 50%, SOC 50%)						
序号	鼓包温度/℃	开始鼓包/s	泄气温度/℃	开始泄气/s	峰值温度/℃	温升速率/(℃·s ⁻¹)
电池 1	108.5	525	215.6	736	520.7	13.9
电池 2	109.9	529	234.1	760	465.8	11.6
电池 3	104.6	514	210.3	754	645.2	17.4

2.2 高湿环境中的热失控行为

分别在室温 30 ℃,环境湿度为 50% ,75% 和 100% 的条件下进行加热实验,分析环境湿度对锂离子电池热失控的影响.3 组实验电池 SOC 均为

50% ,电热炉均加热至 660 s.图 4 和图 5 分别为环境湿度 50% ,75% 和 100% 条件下电池上表面和下表面的温度对比图.对电池加热实验过程中主要实验现象出现的时间进行统计分析,见表 3.

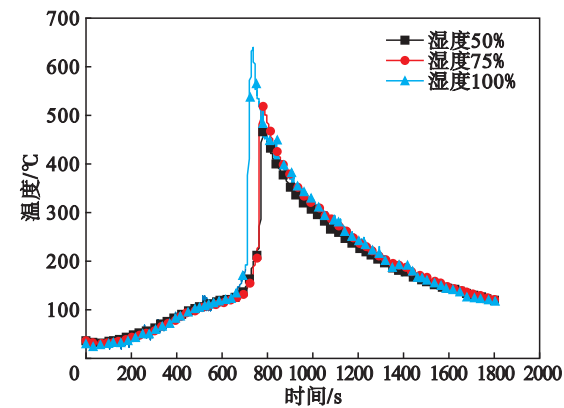


图 4 不同环境湿度下电池上表面温度对比
Fig.4 Comparison on the upper surface temperatures of battery under different ambient humidity

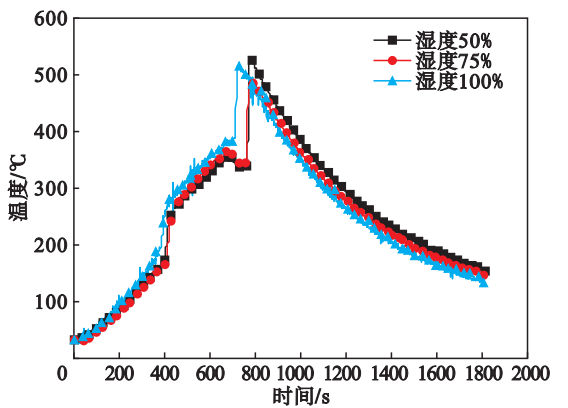


图 5 不同环境湿度下电池下表面温度对比
Fig.5 Comparison on the lower surface temperatures of battery under different ambient humidity

从温度对比图中可以发现,环境湿度为 100% 时电池最先进入热失控状态且热失控最高

温度远大于另外两组实验.在实验过程中,电池在环境湿度为 100% 条件下最先出现泄气现象,相

比另外两组实验,泄气时间提前超过 50 s,并且在这之后发生起火,起火是导致热失控最高温度显著高于其他两组实验的主要因素.

表 3 主要实验现象发生时间统计(室温 30 ℃,SOC 50%)						
Table 3 Statistics on occurrence time of main experimental phenomena(room temperature 30 ℃,SOC 50%)						
相对湿度	开始加热/s	电池鼓包/s	停止加热/s	电池泄气/s	起火/s	火焰熄灭/s
50%	0	529	660	761	—	—
75%	0	512	660	755	—	—
100%	0	539	660	705	716	755

表 4 为在室温 30 ℃ 条件下不同湿度环境中锂电池发生热失控的临界参数统计.发现在相对湿度为 100% 条件下,电池泄气的临界温度最低,为 190.9 ℃,比相对湿度 50% 条件下减小了 18.8%.热失控最高温度高于其他两组,且超过 100 ℃,增加了 37.2%.且在较高湿度的两组实验中,温升速率也相对较快.

表 4 热失控临界参数统计(室温 30 ℃,SOC 50%)						
Table 4 Statistics of critical parameters of thermal runaway(room temperature 30 ℃,SOC 50%)						
相对湿度	鼓包温度/℃	开始鼓包/s	泄气温度/℃	开始泄气/s	峰值温度/℃	温升速率/(℃·s ⁻¹)
50%	109.9	529	234.1	761	465.8	11.6
75%	103.0	512	218.0	755	520.6	15.9
100%	110.2	539	190.9	705	639.1	14.9

3 环境初始温度影响锂离子电池热失控行为的模拟分析

3.1 热失控电化学模型

COMSOL 多物理场模拟中的锂离子电池化学模型^[15]基于多孔电极理论,使用 Butler – Volmer 方程对电极活性材料和电解液之间的电化学反应进行控制,使用 Fick 第二扩散定律描述电极内部材料运动扩散规律.利用 COMSOL 多物理场仿真软件,模拟电热炉对电池的加热过程和电池撤掉外热源的过程,建立了几何尺寸为 92 mm × 60 mm × 9 mm 的锂离子动力电池三维非稳态热滥用模型.利用 COMSOL 仿真软件对该电池模型进行分层网格划分,共有 3 291 个域单元、1 402 个边界元和 210 个边单元.

由于本文实验中采用的是直接接触式加热,模拟模型中将锂电池的底面添加边界热源,并将其定义为广义源,考虑到实验时电炉产生的热量仅有部分被电池接收,经过计算,边界热源设置为 $Q = 10\,000\text{ W/m}^2$,该底面与边界热源进行换热的方式为热传导.锂电池 6 个面与外界环境的换热

值得注意的是,在 3 组实验中,随着环境湿度的增加,达到热失控临界温度的时间在逐渐缩短,环境湿度 100% 条件下电池达到临界温度的时间比环境湿度 50% 条件下提前 7.2%.说明湿度在一定程度上加剧了三元锂离子电池热失控进程,显著增加了其后果严重程度.

方式设置为对流换热.

3.2 模拟模型的验证

选择温度为 30 ℃、湿度为 50% 条件进行实验和模拟对比分析.截取整个过程中 4 个时间点的电池表面温度进行对比分析,见图 6.

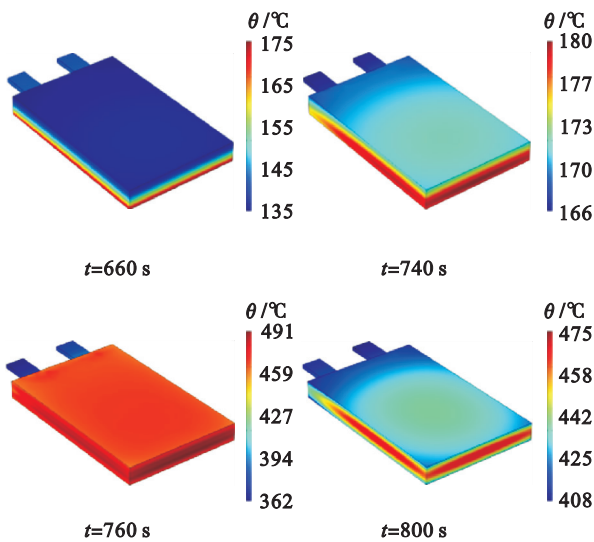


图 6 电池温度场发展(室温 30 ℃, RH 50%, SOC 50%)
Fig. 6 Battery temperature field development (room temperature 30 ℃,RH 50%, SOC 50%)

由图 6 可以看出,在对电池底部进行加热时,

电池内部热失控从底部开始向上拓展,热量会逐渐向上、向外传导直到电池达到热失控的最高温度.

图 7 为电池上表面平均温度模拟结果和实验结果的对比.

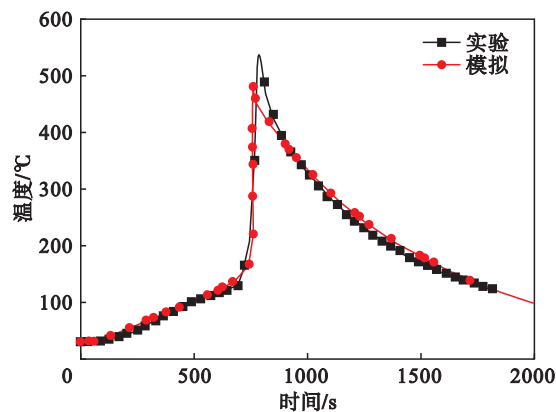


图 7 电池上表面模拟和实验温度对比
Fig. 7 Comparison on simulated and experimental temperatures of battery upper surface

对比模拟和实验结果可以发现,模拟得到的电池上表面最高温度比实验最高温度低 10.4%,进入热失控温度比实验时低 8.3%.模拟和实验的结果在温度变化趋势上较为一致,在达到热失控的时间上较为吻合,且均能够体现电池在热失控过程中温度骤升的过程,说明热失控模型具有适用性,可以用于辅助定性分析.考虑到模拟时电池的换热条件设置均为理想化条件,而实验中的换热是复杂多变的.并且,模拟时的计算域仅为电池部分,未能充分考虑电池和周围环境边界的辐射换热,模拟和实验结果的误差是可以接受的.

3.3 不同环境温度条件下热失控行为分析

进一步通过模拟,得到在相对湿度 50% 条件下,电池在不同环境温度条件下的热失控曲线,如图 8 所示.

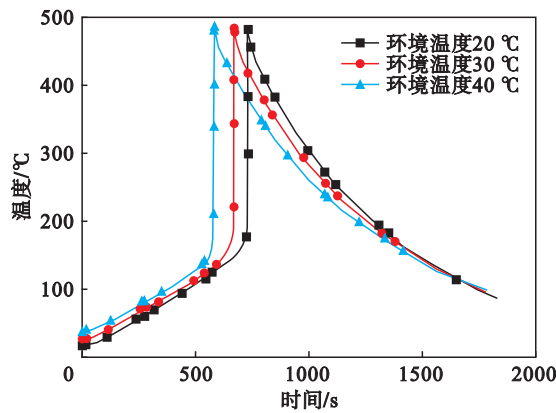


图 8 不同环境温度下热失控温升曲线
Fig. 8 Temperature rising curves of thermal runaway under different ambient temperatures

从图 8 可以发现,不同环境温度条件会对电池热失控进程产生影响.具体表现为在环境温度为 40℃时,电池最先达到热失控,经过 654.6 s 达到热失控的最高温度 482.3℃;在环境温度为 30℃时,电池经过 752.7 s 达到热失控的最高温度 481.6℃;在环境温度为 20℃时,经过 820.6 s 后,电池最后达到热失控的最高温度 481.8℃.说明随着环境温度的升高,电池会更容易进入热失控状态.

4 结 论

1) 在环境温度为 30℃,RH 为 50% 的条件下,NCM 三元锂离子电池经过 761 s 达到热失控,热失控的临界温度为 234.1℃,经过 780 s 达到热失控的最高温度 465.8℃,温升速率为 11.6℃/s.

2) 高温条件下湿度加剧了 NCM 三元锂离子电池热失控行为的危险性;在 30℃的高温条件下,湿度由 50% 增加到 100% 时,NCM 锂离子电池达到热失控的时间提前了 7.2%,热失控临界温度减小了 18.8%,热失控导致的最高温度增加了 37.2%,热失控过程中温升速率增加到了 14.9℃/s.

3) 常湿条件下,环境初始温度的提高,造成热失控提前发生,热失控发生的临界温度和峰值温度变化不大;当环境温度由 20℃增加到 40℃时,电池达到热失控的时间提前了 20.2%;热失控临界温度的平均值为 200.2℃,均方根误差为 3.0℃.热失控最高温度的平均值为 481.9℃,均方根误差为 0.3℃.

参考文献:

[1] Smith K, Kim G, Darcy E, et al. Thermal/electrical modeling for abuse-tolerant design of lithium ion modules [J]. *International Journal of Energy Research*, 2010, 34 (2) : 204 – 215.

[2] Ji C W, Wang B, Wang S F, et al. Study on the progress of thermal runaway for 32650 power lithium-ion battery [C] // 1st International Symposium on Lithium Battery Fire Safety. Hefei, 2019; 11 – 23.

[3] Feng X N, Zheng S Q, Ren D S, et al. Key characteristics for thermal runaway of li-ion batteries [J]. *Energy Procedia*, 2019, 158 (1) : 4684 – 4689.

[4] Wang Q S, Huang P F, Ping P, et al. Combustion behavior of lithium iron phosphate battery induced by external heat radiation [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries: Part B*, 2017, 49: 961 – 969.

[5] Guo G F, Long B, Cheng B, et al. Three-dimensional thermal finite element modeling of lithium-ion battery in thermal abuse application [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195 (8) : 2393 – 2398.

- [6] 罗庆凯,王志荣,刘婧婧,等.18650 型锂离子电池热失控影响因素[J].电源技术,2016,40(2):277-279.
(Luo Qing-kai, Wang Zhi-rong, Liu Jing-jing, et al. Influencing factors of thermal runaway of 18650 lithium ion battery[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2016, 40(2): 277-279.)
- [7] Zhao L, Zhu M T, Xu X M, et al. Thermal runaway characteristics on NCM lithium-ion batteries triggered by local heating under different heat dissipation conditions[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2019, 159(1): 1-9.
- [8] 赖彭飞,叶强,渠冰,等.锂离子电池热滥用模型及实验校核[J].电源技术,2012,36(1):71-74.
(Lai Peng-fei, Ye Qiang, Qu Bing, et al. Thermal abuse model of lithium ion cells and experimental validation[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2012, 36(1): 71-74.)
- [9] 张培红,董家斌,孟岐,等.不同通风模式下隧道酒精池火热传递过程[J].东北大学学报(自然科学版),2017,38(10):1491-1495.
(Zhang Pei-hong, Dong Jia-bin, Meng Qi, et al. Heat transfer process of ethanol pool fire under different ventilation conditions in tunnel[J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2017, 38(10): 1491-1495.)
- [10] Graham T L, Makhviladze G M, Roberts J P. On the theory of flashover development[J]. *Fire Safety Journal*, 1995, 25(3): 229-259.
- [11] Chen S C, Wang Y Y, Wan C C. Thermal analysis of spirally wound lithium batteries[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2006, 153(4): A637-A648.
- [12] Onda K, Ohshima T, Nakayama M, et al. Thermal behavior of small lithium-ion battery during rapid charge and discharge cycles[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 158(1): 535-542.
- [13] 陶欢. 锂离子动力电池热失控实验与模拟研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2017.
(Tao Huan. Experimental and simulation study on thermal runaway of lithium-ion battery [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2017.)
- [14] Macneil D D, Hatchard T D, Dahn J R. A comparison between the high temperature electrode/electrolyte reactions of Li_xCoO_2 and $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2001, 148(7): A663-A667.
- [15] Newman J, Tiedemann W. Porous-electrode theory with battery applications[J]. *AIChE Journal*, 1975, 21(1): 25-41.

[4] 李俊超,许梦国,甘仕伟,等. 余华寺矿地表面尾矿干堆对地下开采的影响研究[J]. 金属矿山, 2013, 42(10): 148 - 151.

(Li Jun-chao, Xu Meng-guo, Gan Shi-wei, et al. Study on influence of surface dry-tailing stacking to underground mine of Yuhuaishi Mine [J]. *Metal Mine*, 2013, 42(10): 148 - 151.)

[5] 吴荣高,刘海林,孙国权,等. 直排尾矿固化回填梅山铁矿地表塌陷坑试验研究[J]. 金属矿山, 2017, 46(10): 179 - 182.

(Wu Rong-gao, Liu Hai-lin, Sun Guo-quan, et al. Curing and backfilling test of surface subsidence pit by directly discharging tailings in Meishan Iron Mine [J]. *Metal Mine*, 2017, 46(10): 179 - 182.)

[6] Knidiri J, Bussière B, Hakkou R, et al. Hydrogeological behaviour of an inclined store-and-release cover experimental cell made with phosphate mine wastes [J]. *Canadian Geotechnical Journal*, 2017, 54: 102 - 116.

[7] Li L C, Tang C A, Zhao X D, et al. Block caving-induced strata movement and associated surface subsidence; a

- [8] Ren F Y, Liu Y, Cao J L, et al. Prediction of the caved rock zones' scope induced by caving mining method [J]. *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, 2014, 7 (4) : 1165 – 1182.
- [9] Li Z, Wang Q. Experimental study of explosive water mist extinguishing fire [J]. *Procedia Engineering*, 2011, 11 : 258 – 267.
- [10] 张妹红, 宋敬利. 中等装药水下爆炸摄像试验装置 [J]. 水雷战与舰船防护, 2010 (4) : 69 – 74.
(Zhang Shu-hong, Song Jing-li. An experimental facility for imaging of medium scale underwater explosions [J]. *Mine Warfare & Ship Self-Defence*, 2010 (4) : 69 – 74.)
- [11] 陶干强, 杨仕教, 任凤玉. 随机介质放矿理论散体流动参数试验 [J]. 岩石力学与工程学报, 2009, 28 (sup2) : 3464 – 3470.
(Tao Gan-qiang, Yang Shi-jiao, Ren Feng-yu. Test on granules flow parameters of ore drawing with stochastic medium theory [J]. *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering*, 2009, 28 (sup2) : 3464 – 3470.)