文章编号:1007－6735(2026)05－0590－08　DOI: 10.13255/j.cnki.jusst.20251021001

集成二元水合盐除湿装置的 CO_2 空气源热泵的性能研究

马振方[1]，　曲明璐[1]，　刁忠彦[2]，　陈嘉杰[1]
（1. 上海理工大学 环境与建筑学院，上海 200093；2. 安徽美芝制冷设备有限公司，合肥 230000）

摘要： 空气源热泵有高效率和环保优势，但冬季运行时会面临结霜问题。本研究将二元水合盐复合材料集成于 CO_2 空气源热泵系统进行除湿防霜。该复合材料是通过真空浸渍法将 $LiCl/CaCl_2$ 浸渍到介孔硅藻土中合成。实验表明，$4LiCl/CaCl_2$ 的除湿特性最强。基于该材料开发并测试了除湿装置，将其应用于 CO_2 空气源热泵系统进行模拟研究，在不同室外温度(−4～0 ℃)条件下的模拟结果显示：蒸发温度、换热量、出水温度、性能系数依次最高提升 1.0 ℃、15.9%、2 ℃、5.3%；二元水合盐复合材料在低温、高湿环境下能有效提升 CO_2 空气源热泵系统的性能和运行稳定性。该研究为解决 CO_2 空气源热泵系统冬季性能下降问题提供了有前景的材料解决方案。

关键词： 蒸发器防霜；CO_2 空气源热泵；二元水合盐复合材料；除湿性能；模型建立
中图分类号： F 830　　**文献标志码：** A

Performance evaluation of a CO_2 air source heat pump integrated with binary hydrated salt dehumidifier

Ma Zhenfang[1], Qu Minglu[1], Diao Zhongyan[2], Chen Jiajie[1]
(1. *School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China*; 2. *Anhui Meizhi Compressor Co., Ltd., Hefei 230000, China*)

Abstract: Air source heat pumps present high efficiency and environmental benefits, but they face frosting issues during winter operation. A binary hydrated salt composite was integrated into the CO_2 air source heat pump system for dehumidification and frost mitigation. The composite material was synthesized by vacuum impregnation of $LiCl/CaCl_2$ into Wakkanai siliceous shale, and experimental results show that the $4LiCl/CaCl_2$ formulation exhibits the strongest dehumidification performance. A

收稿日期: 2025−10−21
基金项目: 上海市浦江人才计划资助项目(23PJ1409400)
第一作者: 马振方(2001—)，男，硕士研究生．研究方向：暖通空调．E-mail：2265629650@qq.com
通信作者: 曲明璐(1984—)，女，副教授．研究方向：暖通空调．E-mail：quminglu@126.com

引文格式: 马振方，曲明璐，刁忠彦，等．集成二元水合盐除湿装置的 CO_2 空气源热泵的性能研究[J]．上海理工大学学报，2026，48(5)：590-597.
Citation: Ma Zhenfang, Qu Minglu, Diao Zhongyan, et al. Performance evaluation of a CO_2 air source heat pump integrated with binary hydrated salt dehumidifier[J]. Journal of University of Shanghai for Science and Technology, 2026, 48(5): 590-597.

dehumidification device was developed and tested based on this material and applied to a CO_2 air source heat pump system for simulation studies. Simulation results under different outdoor temperatures (−4 to 0 ℃) indicate that the evaporation temperature, heat exchange capacity, outlet water temperature, and coefficient of performance are increased by a maximum of 1.0 ℃, 15.9%, 2 ℃, and 5.3%, respectively. The binary hydrated salt composite can effectively improve the performance and operational stability of CO_2 air source heat pump systems under low-temperature and high-humidity conditions. The research provides a promising material solution to address the winter performance degradation of CO_2 air source heat pump systems.

Keywords: *evaporator frost mitigation*; *CO_2 air source heat pumps*; *binary hydrate salt composite*; *dehumidifying performance*; *modeling*

在“双碳”目标下，热泵技术因其高效、节能、环保的特性，成为供暖领域的研究热点[1]。其中，CO_2 空气源热泵采用天然工质 CO_2，并凭借其高单位容积制热量和高出水温度的技术优势[2]，在节能减排方面展现出巨大的应用潜力。

然而，CO_2 空气源热泵在冬季低温高湿环境下供暖时，蒸发器表面易结霜[3]。霜层的积累不仅增加了蒸发器与空气间的传热热阻，也增大了空气侧的流动阻力，进而导致系统制热量下降、性能降低及能耗增加，严重时甚至可能引发机组运行不稳定或停机[4]。

目前，传统的除霜策略主要包括逆循环除霜和热气旁通除霜[5]。然而，这些方法常伴随供热中断、额外能耗等问题[6]。相比之下，防霜技术通过预先调节入口空气状态来抑制结霜，提供了一种更为主动的解决方案。基于除湿的防霜方案是近期的研究重点：LiCl 溶液[7]、硅胶干燥剂[8] 及固体水合物[9] 均被证实能有效降低空气湿度，从而改善热泵性能。此外，Zheng 等[10] 开发了碳基复合干燥剂，研究发现该材料具有较高的动态吸水率和合理的速率系数，能有效去除空气水分。相较于液体除湿剂，固体除湿剂尽管在空气处理能力上可能受限，但在除湿效率、系统集成度、运行维护成本及再生能耗等方面具有明显优势[11]。

尽管已有上述进展，但现有研究多集中于单一盐复合材料，而对具有更优异稳定性和吸湿性的二元盐复合材料[12] 在热泵防霜应用上的探索尚不充分。鉴于此，本研究制备了一种新型二元水合盐（$LiCl/CaCl_2$）–介孔硅藻土（Wakkanai siliceous shale, WSS）复合材料，并构建了相应的除湿装置。通过实验测试了该装置的单位除湿功率与放热功率，并进一步将该装置集成到 CO_2 空气源热泵系统中，通过动态模拟对集成系统的制热运行特性进行了定量评估。

1　系统描述

增设二元水合盐复合材料除湿装置的 CO_2 空气源热泵系统如图 1 所示。其中，除湿装置是关键部件，其布置在管翅式蒸发器前，对进入蒸发器前的室外空气进行预处理。室外空气通过除湿装置进行除湿和升温，降低了蒸发器入口空气的露点温度，从而起到蒸发器防霜的作用。

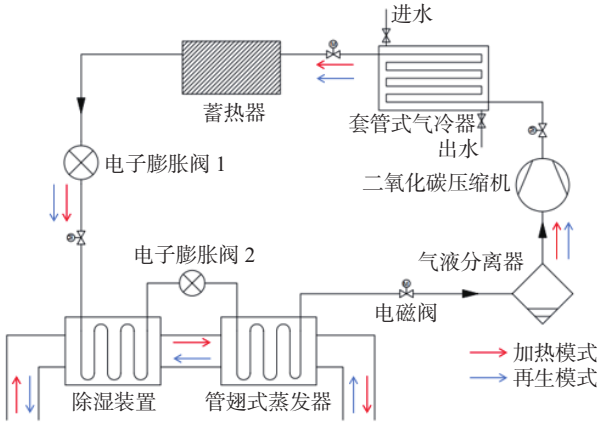


图 1　增设除湿装置的 CO_2 空气源热泵系统

Fig. 1　CO_2 air source heat pump system with dehumidification device

系统运行包含加热模式与再生模式。本文主要关注加热模式下的防霜性能。当除湿装置内的复合材料吸湿达到饱和时，系统切换至再生模式。此时，电子膨胀阀全开，利用气冷器出口的高温冷凝废热（或排气废热）通入除湿装置，对复合材料进行加热脱附再生。由于再生过程主要利

用系统自身的冷凝废热，并未消耗额外的高品位电能，因此，该方案在保证系统连续防霜的同时，最大程度地降低了对系统性能系数的负面影响。

2 材 料

2.1 材料的制备与选择

本文选用天然岩石中的 WSS 作为二元水合盐复合材料的多孔基底材料，其特点是氯化盐溶液浸渍复合后的除湿复合材料除湿特性强，稳定性高[13]。由于单一水合盐在高湿度下易发生潮解，而二元盐混合可通过离子间协同作用形成稳定的共晶结构[14]，因此，选用吸水能力强、适配性强的 LiCl 和 $CaCl_2$ 作为吸湿性盐。采用真空浸渍法[15]进行复合材料制备，得到 7 种不同配比的 LiCl/$CaCl_2$ 复合材料，并根据原材料和盐的配比命名为 WLC (WSS-LiCl/$CaCl_2$)，如表 1 所示。

由表 1 可知，所有样品的二元水合盐质量分数均控制在 21.81%～22.82% 之间。对于 WSS 复合材料来说，当含盐量超过 20% 时可认为盐分已充分填充于孔隙内。本研究特意控制各组样品的总盐量基本一致，旨在排除载盐量差异的干扰，从而专门研究不同 LiCl 与 $CaCl_2$ 配比对复合材料除湿性能的影响。

表 1 不同配比的 LiCl/xCaCl$_2$ 复合材料含盐量

Tab. 1 Salt content of LiCl/xCaCl$_2$ composite with different ratios

材料名称	材料配比	二元水合盐质量分数/%
WLC1	$CaCl_2$	22.54
WLC2	LiCl/4$CaCl_2$	21.81
WLC3	LiCl/2$CaCl_2$	21.88
WLC4	LiCl/$CaCl_2$	22.37
WLC5	2LiCl/$CaCl_2$	22.82
WLC6	4LiCl/$CaCl_2$	22.20
WLC7	LiCl	22.26

为获得除湿性能最佳的材料配比，采用恒温恒湿箱在 0 ℃，相对湿度为 50%、70%、80% 条件下进行实验，通过质量监测法评价材料的除湿性能。具体结果如图 2 所示。实验测得在相对湿度为 50%、70%、80% 条件下，4LiCl/$CaCl_2$ 分别取得 0.268、0.422、0.482 g/g 的平衡除湿量，高于其他材料配比的平衡除湿量。最终选定复合材料 WLC6 作为后续 CO_2 空气源热泵蒸发器防霜研究的吸湿材料。

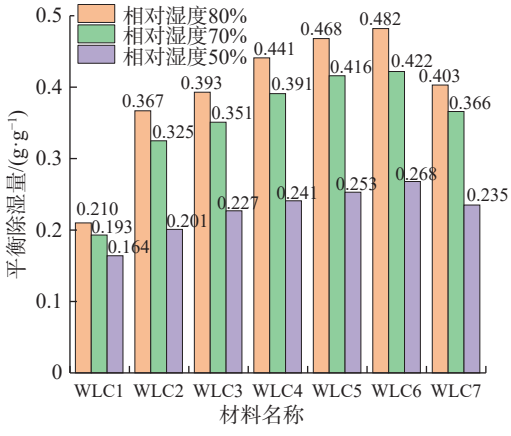


图 2 不同配比下二元水合盐复合材料的平衡除湿量

Fig. 2 Equilibrium dehumidification capacities of binary hydrated salt composite under different ratios

2.2 除湿装置

2.2.1 实验方案

基于所选择的复合材料，设计搭建了用于测试二元水合盐复合材料除湿装置性能的实验系统，如图 3 所示。实验设定入口空气湿度和流速分别为 90%、2 m/s，入口空气温度分别为 6、4、2、0 ℃。

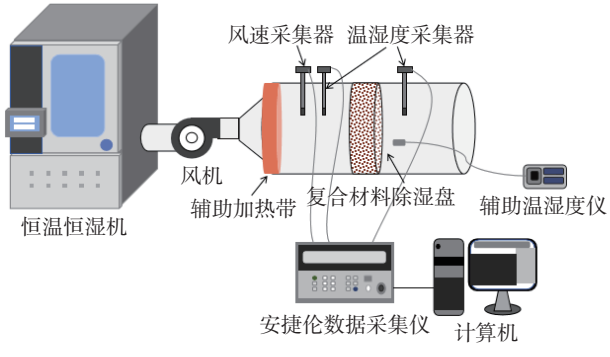


图 3 搭载复合材料的除湿装置图

Fig. 3 Dehumidification device equipped with composite

实验步骤如下：首先，将干燥后的复合材料填充至定制的六边形蜂窝状除湿圆盘(蜂窝孔径边长 4 mm，圆盘厚度 15 mm)内。然后，提前开启恒温恒湿机和轴流风机，待实验参数达预设值并稳定后，开始实验并实时监测。实验中，通过布置在除湿盘进出口的温湿度采集器采集温湿度数据(测试精度±0.5 ℃)，由数据采集仪按预设时间间隔自动记录。当复合材料达到除湿饱和(质量 10 min 内变化小于 0.005%)时，实验结束，关闭设备，用电子天平(测试精度±0.01 g)称量除湿后的

材料以计算除湿量。

2.2.2 评价指标

在对二元水合盐复合材料除湿装置的评价中，用单位除湿功率 P_d、放热功率 P_e 来表征除湿装置的除湿性能及放热能力[16]，具体公式如下：

$$P_d = \frac{W}{m_a \tau} \tag{1}$$

$$W = q_m \int_0^{\tau} \Delta D \mathrm{d}\tau \tag{2}$$

式中：W 为平衡总除湿量；q_m 为进口空气质量流量；$\triangle D$ 为某时刻的除湿量；m_a 为复合材料填充的质量；τ 为除湿时间。

$$P_e = \frac{q_m f_g \int_0^{\tau} (T_{g,out} - T_{g,in}) \mathrm{d}\tau}{\tau} \tag{3}$$

式中：f_g 表示导热系数；$T_{g,out}$ 和 $T_{g,in}$ 分别表示出、入口的空气温度。

2.2.3 除湿装置测试

图 4 展示了除湿装置在不同入口空气温度下的除湿性能和放热性能的测试结果。从图 4 中看出，随着入口温度的降低，P_d 从 0.278 g/(kg·s) 降至 0.132 g /(kg·s)，温度越低，下降幅度越为明显。当入口温度为 6 ℃ 时，其放热功率最高为 2.86 W，随着入口温度的降低，放热功率也进一步下降；当入口温度为 0 ℃ 时，放热功率最低为 2.08 W，下降了近 30%。这是因为入口空气温度降低使水蒸气分压力下降，复合材料与空气中水蒸气的传质性能减弱，导致装置除湿性能降低。同时，放热量主要取决于化学除湿中吸湿性盐与水蒸气水合反应的放热量。当温度降低时，复合材料吸附势能、水合反应速率均下降，使得放热量减少，进而放热功率随温度降低而降低。研究结果展示了该除湿装置在不同入口温度下的性能特性，表明该装置具备了预期的除湿与放热能力，可用于后续研究。

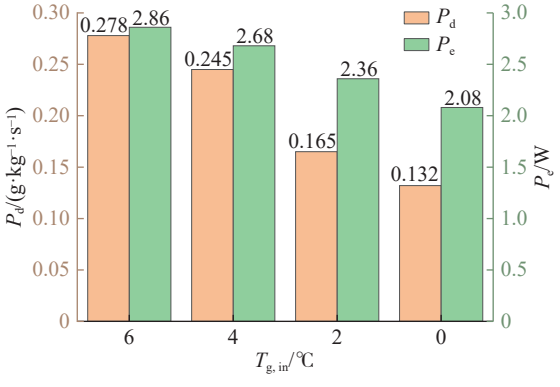


图 4　除湿装置除湿特性测试

Fig. 4　Dehumidification characteristics test of dehumidification device

3　Simulink 模拟

3.1　集成除湿装置的 CO_2 空气源热泵建模

采用 MATLAB/Simulink 开发了集成除湿装置的 CO_2 空气源热泵动态仿真模型。其中，CO_2 空气源热泵的压缩机、气冷器、膨胀阀和蒸发器的子模型通过调用 Simscape 模块来建立。除湿装置是湿空气与二元水合盐复合材料发生传质的平台，除湿装置子模型采用焓差法对除湿装置进行子模型建立，主要公式如下：

除湿装置的平均除湿量为

$$\Delta d = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} (d_{in} - d_{out}) \mathrm{d}\tau \tag{4}$$

式中：Δd 为平均除湿量；d_{in} 和 d_{out} 分别为进、出风口的含湿量。

除湿装置的总换热量为

$$Q_a = hLec_{p,a}(T_a - T_l) + h(d_a - d_l)r \tag{5}$$

式中：h 为湿空气状态焓值；Le 为路易斯数；$c_{p,a}$ 为湿空气比定压热容；T_a 和 d_a 分别为空气的温度和含湿量；T_l 和 d_l 分别为液膜表面的温度和含湿量；r 为水的汽化潜热。

3.2　系统模型验证

本文中 CO_2 空气源热泵子模型及其部件参数主要基于文献 [17] 建立，具体参数如表 2 所示。为验证该子模型的准确性，采用了文献 [17] 中的实验数据与模拟结果进行对比。实验工况如下：进水温度 9 ℃，水流量 80 L/h，环境温度 2 ℃，相对湿度 80%。对除湿装置子的模型验证，是将仿真所得的出口空气温湿度与本文第 2 节的实验测试数据进行对比。

图 5(a) 展示了在不同膨胀阀开度（15%～21%）条件下，热泵系统性能系数的模拟值与实验值的对比情况。图 5(b) 则展示了除湿装置出口温湿度的模拟值与实验值的对比情况。由图 5 中可知，所选样本的模拟值与实验值之间的误差均在可控范围内，这表明所构建的模型具有一定的准确性。

4　结果和讨论

本次模拟研究中，设置环境温度为 0、−2、

表 2 实验设备参数

Tab. 2 Experimental equipment parameters

部件	参数	数值/规格
压缩机	型号	都灵(CD-180-HCO2)
	制冷剂	CO_2
	排气量/($m^3 \cdot h^{-1}$)	1.12
	额定输入功率/kW	1.4
	额定制热量/kW	4.61
	额定转速/($r \cdot min^{-1}$)	1 450
蒸发器	类型	管翅式
	翅片间距/mm	1.9
	铜管外径/mm	7
	管间距/mm	18.2
	管排数	3
	翅片数	380
气冷器	类型	套管式
	外管外径/mm	9.52
	内管等效直径/mm	16
	壁厚/mm	1.5
	管长/m	12
	单位长度换热面积/m^2	3.73×10^{-2}
电子膨胀阀	型号	日本鹭宫(JKV-24D27)
	最高工作压力/MPa	15
	运行温度范围/℃	−30～70

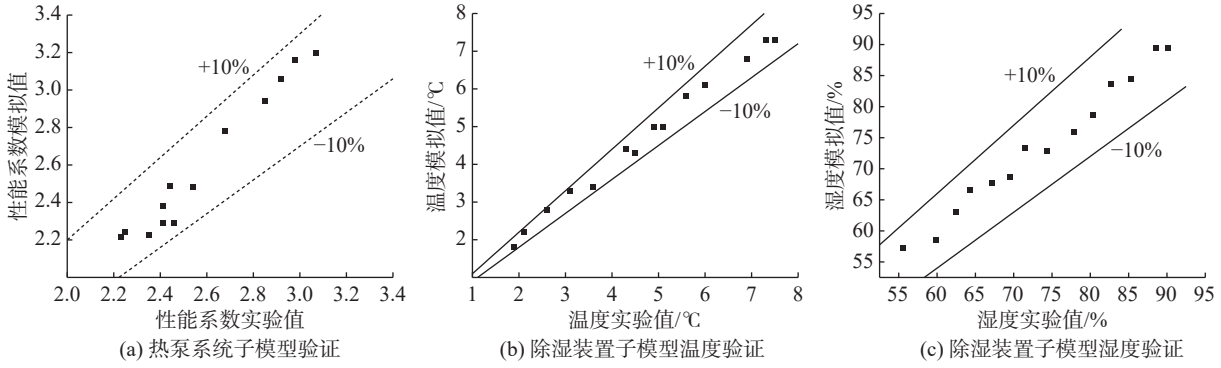
−4 ℃，相对湿度为 85%，进水温度和流量分别为 9 ℃ 和 80 L/h，膨胀阀开度为 15%。利用验证的系统模型对系统制热运行时的蒸发温度、蒸发器换热量、出水温度、性能系数进行模拟研究。

4.1 除湿装置对蒸发器性能的影响

图 6 展示了有无除湿装置对蒸发器性能的影响。图 6(a)为除湿装置对蒸发器蒸发温度的影响。当环境温度从 0 降低至−2、−4 ℃ 时，稳定运行阶段增设除湿装置使蒸发温度分别提高了 0.47、0.75、1.0 ℃。结果显示，在增设除湿装置情况下系统蒸发温度提升明显，起到了一定的防霜效果。图 6(b)表示除湿装置对蒸发器换热量的影响。蒸发器换热量达到稳定后缓慢下降。当环境温度从 0 降低至−2、−4 ℃ 时，CO_2 空气源热泵稳定运行时增设除湿装置的蒸发器换热量分别为 2 336、2 250、2 143 W，在相同工况下，相较于常规热泵蒸发器换热量分别提高了 15.9%、14.9%、15.6%，有效减缓了蒸发器表面的结霜速率，提高了蒸发器换热量及蒸发器的稳定性。

4.2 除湿装置对 CO_2 空气源热泵性能的影响

图 7 展示了有无除湿装置对 CO_2 空气源热泵性能的影响。图 7(a) 为除湿装置对热泵出水温度的影响。热泵运行的前 10 min 内出水温度先急速上升，后进入稳定状态，并随着时间推移缓慢下降。环境温度为 0、−2、−4 ℃ 时，增设除湿装置后热泵平均出水温度分别为 49.3、46.8、43.2 ℃，在相同工况下，较常规热泵系统提高了 1.5、2.0、1.1 ℃，说明增设除湿装置能有效降低蒸发器表面的结霜速率及结霜时间，为 CO_2 空气源热泵热水机组提供更稳定的出水温度。图 7(b) 为除湿装置对热泵性能系数的影响。热泵运行前 10 min 内的性能系数迅速上升后进入稳定状态，后随着时间推移平稳或缓慢下降。环境温度为 0、−2、−4 ℃ 时，增设除湿装置后的热泵平均性能系数分别为 2.31、2.20、1.98，在相同工况下，较常规热泵系



(a) 热泵系统子模型验证 (b) 除湿装置子模型温度验证 (c) 除湿装置子模型湿度验证

图 5 模型验证

Fig. 5 Model validation

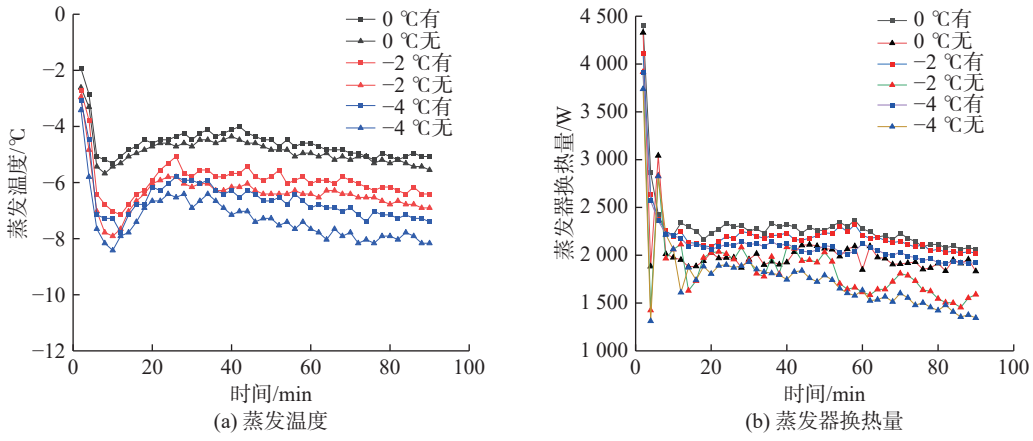


图 6　除湿装置在不同温度下对蒸发器的性能影响

Fig. 6　Effect of dehumidification device on evaporator performance at different temperatures

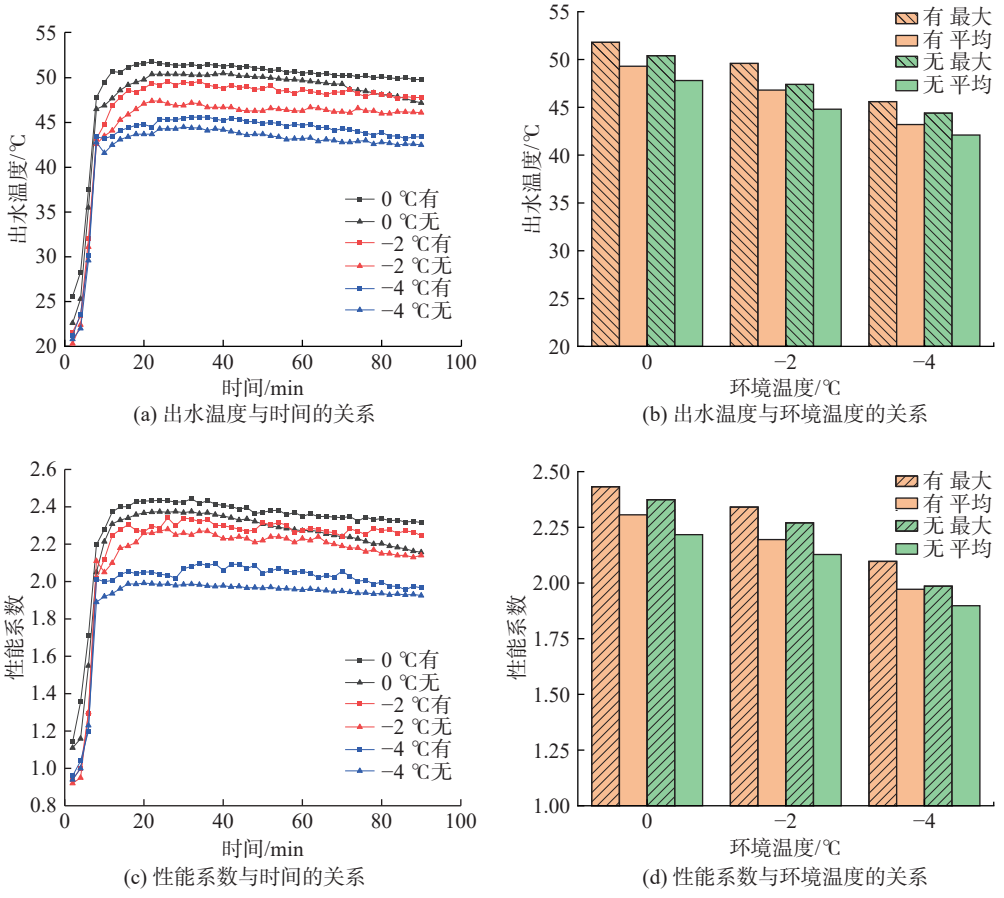


图 7　除湿装置在不同温度下对 CO_2 空气源热泵的性能影响

Fig. 7　Effect of dehumidification device on the performance of CO_2 air source heat pump at different temperatures

统分别提高了 4.5%、3.4%、5.3%。其原因是增设除湿装置后，蒸发器结霜情况减少，结霜速率降低，相较于常规热泵提高了热泵制热运行性能系数。

4.3　与其他防霜技术的对比分析

表 3 将本文提出的二元水合盐防霜技术与现有研究进行了对比。由表 3 可知，液体除湿及压缩辅助再生技术能够实现更高的性能系数提升，但其系统较为复杂且存在溶液腐蚀的风险。相比之下，本研究采用的二元盐方案在性能系数方面也有一定程度的提升，并且在系统紧凑性和运行安全性方面展现出一定优势。

表 3 本研究与典型防霜技术的性能对比

Tab. 3 Performance comparison between this study and typical frost prevention techniques

相关文献	防霜技术类型	除湿/防霜介质	再生/运行方式	性能系数提升	优势与局限性
[7]	液体除湿防霜	LiCl溶液	利用冷凝热再生	24.0%～41.0%	除湿效率高,但系统复杂,存在溶液腐蚀设备的风险。
[9]	固体除湿防霜	硅胶	利用相变蓄热（PCM）再生	3.4%～17.9%	无腐蚀风险,结合蓄能技术,但硅胶吸湿容量较低,系统体积较大。
[18]	固体涂层防霜	介孔SiO_2	涂覆在换热器表面,利用排气再生	5.0%～30.0%	结构紧凑,但涂层吸湿容量有限,需频繁切换模式。
本研究	固体除湿防霜	二元水合盐($LiCl/CaCl_2$)	利用气冷器废热再生	5.3%	二元盐吸湿量高;相比液体除湿无腐蚀风险;结构紧凑,但需间歇运行再生模式。

5 结 论

为改善制热工况下 CO_2 空气源热泵结霜问题，本文开发了一种用于热泵防霜的二元盐复合材料，将其集成为除湿装置并应用于热泵系统，基于模拟研究得到如下结论：

a. 实验得到 $4LiCl/CaCl_2$ 二元水合盐复合材料的除湿性能最强，最大平衡除湿量为 0.482 g/g。相应除湿装置的 P_d 在 6 ℃ 时最大为 0.278 g/(kg·s)，放热功率最高为 2.86 W，表明该除湿装置有良好的性能。

b. 模拟研究发现，相较于常规 CO_2 空气源热泵，在相同工况下，增设除湿装置能使热泵蒸发温度最大提升 1.0 ℃，换热量增加 15.9%，平均出水温度最大提高 2.0 ℃，平均性能系数最大提高 5.3%；表明该材料能有效减少结霜量，提高了 CO_2 空气源热泵系统的制热能力及性能系数。

本研究证实，集成二元水合盐除湿装置可为 CO_2 空气源热泵在低温高湿工况下因结霜导致性能下降问题提供可行解决方案。然而，本研究仍存在一定的局限性，需要在未来的工作中进一步完善。

本系统设计通过利用冷凝废热进行再生，以降低能耗。然而，在此次研究中，未对除湿装置的再生模式进行探讨。后续研究应从实验和模拟两方面着手，深入分析再生情况对 CO_2 热泵性能的具体影响，并定量评估再生过程的能耗及其对系统性能系数的直接影响。

参考文献：

[1] 倪龙, 董世豪, 郑渊博, 等. 热泵技术在中低温热能生产中的减碳效益 [J]. 暖通空调, 2022, 52(11): 23−34.

[2] Song Y L, Cui C, Yin X, et al. Advanced development and application of transcritical CO_2 refrigeration and heat pump technology —a review[J]. Energy Reports, 2022, 8: 7840−7869.

[3] Reichl C, Sandström C, Hochwallner F, et al. Frosting in heat pump evaporators part A: experimental investigation[J]. Applied Thermal Engineering, 2021, 199: 117487.

[4] 曲明璐, 秦瑞丰, 唐雍博, 等. 不同室外温度下复叠式空气源热泵蓄能除霜运行特性实验研究 (1): 供热/蓄热模式 [J]. 暖通空调, 2018, 48(10): 71−75.

[5] 董安乐, 唐亮亮, 夏林锋, 等. 低环境温度空气源热泵 (冷水) 机组除霜方法综述 [J]. 暖通空调, 2025, 55(S1): 452−454.

[6] 魏文哲, 张佳明, 孙育英, 等. 空气源热泵热水机除霜控制性能评价研究 [J]. 暖通空调, 2023, 53(11): 1−6,149.

[7] 张凡, 吴薇, 王琴, 等. 一种复合型无霜空气源热泵系统性能分析 [J]. 暖通空调, 2015, 45(12): 82−87.

[8] Wang Z H, Li G C, Wang F H, et al. Techno-economic evaluation of a frost-free air source heat pump water heater[J]. Sustainable Cities and Society, 2020, 57: 102102.

[9] Wang F H, Wang Z H, Zheng Y X, et al. Performance investigation of a novel frost-free air-source heat pump water heater combined with energy storage and dehumidification[J]. Applied Energy, 2015, 139: 212−219.

[10] Zheng X, Wang R Z, Ge T S. Experimental study and performance predication of carbon based composite desiccants for desiccant coated heat exchangers[J]. International Journal of Refrigeration, 2016, 72: 124−131.

[11] Zhang Y, He F, Wang Y F, et al. Recent advances, challenges and future prospects on frost-free air source heat pump technology with integrated solid desiccant dehumidification[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2025, 219: 115877.

[12] Zhang Y, Wang W N, Zheng X, et al. Recent progress on composite desiccants for adsorption-based dehumidification[J]. Energy, 2024, 302: 131824.

[13] Thoruwa T F N, Johnstone C M, Grant A D, et al. Novel,

low cost $CaCl_2$ based desiccants for solar crop drying applications[J]. Renewable Energy, 2000, 19(4): 513−520.

[14] 马鸿坤, 纪明希, 丁玉龙.中低温吸附式热化学储热研究现状与进展 [J].储能科学与技术, 2024, 13(12): 4436−4451.

[15] Liu H Z, Nagano K, Morita A, et al. Experimental testing of a small sorption air cooler using composite material made from natural siliceous shale and chloride[J]. Applied Thermal Engineering, 2015, 82: 68−81.

[16] 叶振东, 刘涵, 吕静, 等. 基于钙镁二元盐的热化学储能反应器的性能优化 [J]. 化工进展, 2023, 42(8): 4307−4314.

[17] 吕静, 李果, 赵琦浩, 等. CO_2 热泵热水器气冷器的热力性能研究 [J]. 制冷学报, 2019, 40(5): 161−166.

[18] Zhang L, Fujinawa T, Saikawa M. A new method for preventing air-source heat pump water heaters from frosting[J]. International Journal of Refrigeration, 2012, 35(5): 1327−1334.

（编辑：何代华）