

## 不同畜禽粪便的热解特性及反应动力学

蔡鹏瑶 黄光群 韩鲁佳\*

(中国农业大学 工学院,北京 100083)

**摘要** 对猪、牛和鸡 3 种主要种类畜禽粪便在以高纯氮气为载气的条件下进行热重-差热(TG-DSC)分析,同时考察不同升温速率(10、20 和 50 °C/min)对鸡粪样品热解过程热解特性和热焓的影响。热重试验样品粒度为 0.5 mm,所有样品均从室温加热至 1 000 °C。试验结果表明:畜禽粪便类生物质热解过程主要包括脱水、主要热裂解和炭化 3 个阶段,3 种畜禽粪便样品失重主要集中在 126~438 °C;不同种类畜禽粪便样品和不同升温速率,鸡粪样品的 DTG、DSC 曲线差异明显,但各自的 DTG 和 DSC 曲线有很好的对应关系;基于 Coats-Redfern 法应用反应级数模型和扩散模型选择回归系数最高的值表示样品的反应级数和反应机理,得出鸡粪活化能的平均值为 73.4 kJ/mol,猪粪、牛粪活化能分别为 114.2 和 88.5 kJ/mol。

**关键词** 畜禽粪便; 热解机理; 反应动力学; 热重-差热分析

中图分类号 S 216

文章编号 1007-4333(2012)05-0112-06

文献标志码 A

## Characteristics and kinetics of pyrolysis for animal manures

CAI Peng-yao, HUANG Guang-qun, HAN Lu-jia\*

(College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

**Abstract** Pyrolytic characteristics of three kinds of manures (swine, cattle and chicken) were investigated, respectively, under highly pure N<sub>2</sub> circumstance using a thermogravimetric analyzer (TGA) with differential scanning calorimetry (DSC) detector. At the same time, different heating rates (10, 20 and 50 °C/min) were used for chicken manure to investigate the influence of heating rate on pyrolytic characteristics. The particle size of samples was 0.5 mm and the temperature range was from room temperature to 1 000 °C. The results indicate that the pyrolytic process of manures mainly includes three stages: water losing stage, main weight loss stage (126 – 438 °C) and carbonization stage. There are obvious discrepancies on DTG and DSC curves of different samples with different heating rates of chicken manure. However, it seems that the DSC curve of each sample is corresponded well with its DTG curve. Based on Coats-Redfern method, the kinetic parameters were obtained by the reaction order model and diffusion model. The largest regression coefficient represented the sample's reaction order and mechanism. The calculated values of activation energy for chicken manure, cattle manure and swine manure are 73.4 (average value), 88.5 and 114.2 kJ/mol, respectively.

**Key words** animal manure; pyrolytic mechanism; reactive kinetics; TG-DTA analysis

生物质热解是生物质热化学转化的基本过程,通过热解可以将生物质组分转变为气体、生物油和炭<sup>[1]</sup>。在生物质燃烧过程中,热解是十分重要的一步,充分认识热解过程的机理和规律有重要意义<sup>[2]</sup>。热重法(TG)以及基于热重法的微商热重法(DTG)

是分析生物质热解特性最常用的方法<sup>[3]</sup>。目前,应用热重分析法对农林废弃物如各种农作物秸秆、稻壳等的研究较多<sup>[3-9]</sup>,但对畜禽粪便的研究较少,将热重法与差示扫描量热法(DSC)联合用于对不同畜禽粪便的热解机理、反应动力学及吸放热特性的系

收稿日期: 2012-03-23

基金项目: 公益性行业(农业)科研专项(201003063)

第一作者: 蔡鹏瑶, 硕士研究生, E-mail: cpy001986@163.com

通讯作者: 韩鲁佳, 教授, 博士生导师, 主要从事生物质资源与利用研究, E-mail: hanlj@cau.edu.cn

统研究尚未见报道。通过热重法和差示扫描量热法联用技术对畜禽粪便进行热重试验,不仅可以对畜禽粪便的热解机理及反应动力学进行研究,而且可以深入了解畜禽粪便在热解过程中的吸放热特性,进而为畜禽粪便的能源化研究提供又一途径,也为今后进一步开发利用这些生物质资源提供试验数据。我国每年产生的畜禽粪便达数 10 亿 t,充分利用这些生物质资源不仅可以缓解化石燃料燃烧所带来的环境污染,也可以降低对传统化石能源的依赖<sup>[4]</sup>。本研究拟采用热重法(TG)、微商热重法(DTG)及差示扫描量热法(DSC)联用技术对猪、牛和鸡粪便热解特性和反应动力学进行研究,同时基于 Coats-Redfern 法对比反应级数模型和扩散模型计算动力学参数,以期探究其热解机理并获得较优的活化能( $E$ )和频率因子( $A$ )。

## 1 材料与方 法

### 1.1 试验原料

试验原料为猪粪、牛粪和鸡粪,分别采自北京市顺义区牛栏山镇规模化养猪场以及河北省秦皇岛市昌黎县规模化肉牛和蛋鸡养殖场。分别将 3 种试样混匀后在 75 °C 条件下烘干至恒重,再用旋风磨(ZM200,德国 Retsch 公司)将其研磨粉碎过 0.5 mm 筛,分别称取 10 mg 样品进行 TG-DSC 分析试验。

### 1.2 试验仪器及试验方法

灰分、挥发分和固定碳分别采用 ASTM E1755-01(2007)、ASTM E872-82(2006)和 ASTM E870-82(2006)方法进行分析测定;碳(C)、氢(H)、氧(O)、氮(N)、硫(S)使用元素分析仪(Vario Macro,德国 Elemental 公司)进行测定;热解特性分析使用同步热分析仪(SDTQ600,美国 TA 公司)进行测定分析。仪器参数如下:温度范围为室温~1 500 °C,天平分辨率 0.000 1 mg,最大升温速率 100 °C/min;99.999%的高纯氮气作为载气和保护气,其作用主要是,为样品热解提供惰性稳定环境及去除热解过程中产生的挥发分防止其二次裂解<sup>[10]</sup>,气体流速 100 mL/min。

试验采用非等温热重法,鸡粪采取 10、20 和 50 °C/min 的升温速率,其余样品升温速率为 20 °C/min,所有样品均升温至 1 000 °C。

### 1.3 热解动力学参数的求解

生物质热解数学模型的建立基于以下假设<sup>[11]</sup>:

$A(\text{固}) \rightarrow B(\text{固}) + C(\text{气})$ ,其中 A 为固体物料;B 和 C 分别为热解后残留的固体物质和热解过程中产生的气体。由反应速率与温度关系的 Arrhenius 方程:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) = A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(1-\alpha)^n \quad (1)$$

式中: $k$  为 Arrhenius 速率常数; $\alpha$  为反应程度; $E$  为反应活化能,kJ/mol; $A$  为频率因子; $R$  为气体常数,8.314 J/(mol·K); $T$  为热力学温度; $f(\alpha)$  为反应机理函数,通常认为其与时间  $t$  和温度无关,仅与反应程度  $\alpha$  有关

$$\alpha = \frac{(m_0 - m)}{(m_0 - m_\infty)} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $m$ 、 $m_0$ 、 $m_\infty$  分别为样品的初始质量、 $t$  时刻样品的质量以及不能分解的残余物质质量。 $A$ 、 $E$ 、 $f(\alpha)$  合称为动力学三因子,常用于描述生物质热解反应特征。在线性升温速率为  $\beta = \frac{dT}{dt}$  的条件下,有

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{d\alpha}{dt} \frac{dt}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (3)$$

将式(3)分离变量积分,令

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (4)$$

由 Coats-Redfern<sup>[12]</sup>法有

$$\ln\left[\frac{g(\alpha)}{T^2}\right] = \ln\left|\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right| - \frac{E}{RT} \quad (5)$$

本研究应用扩散模型<sup>[13]</sup>和 Coats-Redfern 法进行参数求解。

1) 扩散模型:

$$\begin{cases} 1D(g(\alpha) = \alpha^2) \\ 2D(g(\alpha) = (1-\alpha)[\ln(1-\alpha) + \alpha]) \\ 3D(g(\alpha) = [1 - (1-\alpha)^{1/3}]^2) \end{cases} \quad (6)$$

2) 反应级数模型<sup>[12]</sup>:

$$\begin{cases} n \neq 1, g(\alpha) = (1 - (1-\alpha)^{(1-n)}) / (1-n) \\ n = 1, g(\alpha) = \ln(1-\alpha) \end{cases} \quad (7)$$

对于一般的反应及大多数种类生物质的  $E$ ,  $2RT/E \ll 1$ 。因此,可以将  $\ln\left|\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right|$  看作常数。对  $\ln\left|-\ln(1-\alpha)/T^2\right| - \frac{1}{T}$  进行线性回归,若选定的  $n$  值正确,可得到一条直线;由直线斜率  $-\frac{E}{R}$ ,截距  $\ln\left|\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right|$  可求得反应活化能  $E$  和频率因子  $A$ 。

## 2 结果与分析

### 2.1 样品工业分析及元素分析

在工业组成方面:3种畜禽粪便样品的水分含量很高,均在80%以上;挥发分和灰分的含量分别

在60%和20%以上,其中灰分含量以鸡粪样品最高,为34.02%;鸡粪样品的固定碳含量明显低于猪粪和牛粪样品。在元素组成方面:主要以碳和氧元素为主,猪粪、牛粪和鸡粪样品碳元素和氧元素所占比例总和分别为77.33%、75.4%和68.24%(表1)。

表1 3种畜禽粪便的工业组成和元素组成

Table 1 Proximate and elemental analysis of three manure samples

样品	工业组成				元素组成(d)				
	水分(ar)	挥发分(d)	灰分(d)	固定碳(d)	N	C	S	H	O
猪粪	82.55	61.78	21.63	16.59	2.51	40.07	0.74	5.35	37.26
牛粪	83.32	67.26	20.61	12.13	2.53	39.98	0.55	5.38	35.42
鸡粪	81.48	61.44	34.02	4.54	2.41	33.85	0.52	4.74	34.39

注:ar为收到基;d为干燥基。

### 2.2 样品热解特性分析

#### 2.2.1 3种不同畜禽粪便的热解特性及热焓

升温速率为20℃/min时,3种畜禽粪便的失重率分别约为4.75%、5.73%和2.96%,此阶段主要为水分的挥发,通常此阶段的失重率表示该物质的含水率。物料的大部分(>50%)质量损失发生在主要热裂解阶段。在整个升温过程当中以鸡粪的最终固体残留物最多达到35.31%,猪粪次之为31.62%,牛粪最少为24.01%。当温度>500℃时,猪粪和牛粪的TG曲线趋于平缓而鸡粪在640~760℃出现一个明显的降幅(图1(a))。

在整个升温过程中,猪粪、牛粪和鸡粪样品在50~100℃区间均出现一个小峰(图1(b)),该峰的出现是由于水分和轻质油性产物挥发所致<sup>[14]</sup>。3种

样品中,猪粪和牛粪在其DTG曲线上有“肩状”峰出现,峰对应温度往后约30℃,为这2种样品最大热解速率所对应的温度,分别为334和346℃。3种样品最大热解速率以猪粪最高,牛粪次之,鸡粪最低,分别为10.59%/min、9.54%/min和8.24%/min。“肩状”峰和最高峰的出现是由于畜禽粪便中含有未消化的半纤维和纤维类成分,但其最高峰所对应的温度低于秸秆类生物质30~50℃<sup>[1,10]</sup>。鸡粪DTG曲线上最后一个峰的出现是由于碳酸盐的降解形成,因为蛋鸡在饲养过程中会向饲料中加入石灰石以利于蛋壳的形成,从而导致鸡粪中有CaCO<sub>3</sub>残留。Giuntoli等<sup>[15]</sup>在对鸡粪灰分进行成分分析时发现CaO的含量很高,也间接证实该峰是由于CaCO<sub>3</sub>的分解所形成。

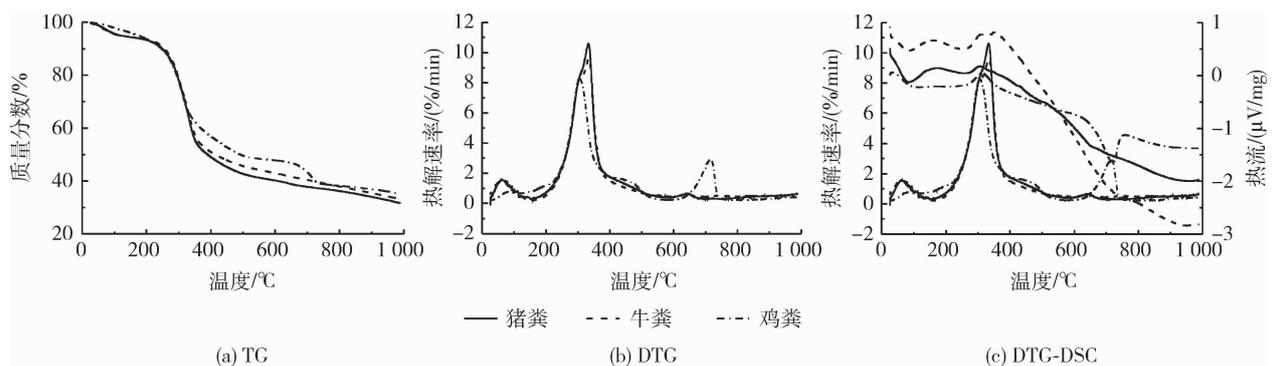


图1 升温速率为20℃/min时3种畜禽粪便的TG、DTG及DTG-DSC曲线

Fig. 1 TG, DTG and DTG-DSC curves for three kinds of manures at the heating rate of 20 °C/min

TG 和 DTG 曲线反应了生物质热降解过程, DSC 曲线则显示了生物质热解过程的能耗特征。由 3 种样品的 DTG-DSC 曲线(图 1(c))可知各样品在整个升温过程显示出相似的吸放热趋势, 温度低于 100 °C 时所发生的反应均为吸热反应, 此阶段主要为加热过程中水分和轻质油性产物吸热挥发。随着温度的升高, 各样品热流值 > 0, 表示在此区间样品显示出放热特性, 猪粪、牛粪和鸡粪的放热峰所对应的温度分别为: 308、349 和 312 °C。当升温至一定温度后热流值 < 0, 为吸热反应。其中鸡粪在 720 °C 附近有吸热峰, 该峰为 CaCO<sub>3</sub> 吸热分解所致。Yang 等<sup>[10]</sup>在对纤维素、半纤维素和木质素热解特性的研究中发现其 DSC 曲线与 DTG 曲线有很好的对应关系, 本试验中 3 种样品的 DSC 和 DTG 曲线亦有较好的对应关系。例如, 鸡粪 DSC 曲线上的放热峰和吸热峰(所对应的温度分别为 312 和 721 °C) 分别对应 DTG 曲线上的最高峰和次高峰(所对应的温度分别为 307 和 715 °C)。

2.2.2 不同升温速率下鸡粪的热解特性及热焓

不同升温速率(10, 20, 50 °C/min)下鸡粪的热重(TG)曲线和微商热重(DTG)曲线见图 2。随着升温速率的增加, 起始降解温度、最大热解速率及其所对应的温度均相应增加。升温速率为 10 °C/min 时 DTG 曲线上有“肩状峰”, 当升温速率从 10 增至 50 °C/min 时“肩状峰”消失, DTG 曲线趋势变得更高更尖锐, 最大热解速率从 4.06 增加至 20.63%/

min, 最大热解速率所对应的温度从 295 升高至 324 °C。Li 等<sup>[9]</sup>认为出现此现象是因为生物质的组成结构、成分多样, 不同成分降解峰值所对应的温度范围不同: 在低的升温速率下, 样品有足够的时间获得热能, 热解过程中出现的“肩状峰”能被观察到; 升温速率高时, “肩状峰”不出现, 因为在高的升温速率下组成生物质的多种成分可能同时降解, 几个相邻的峰重合成更高、更尖锐的峰。升温速率对热解过程的另一个影响表现在最终固体残留物的量上。低的升温速率下, 样品有足够的时间获得热能, 热解更充分。升温速率为 10 和 50 °C/min 时的最终固体残留物分别为 34.42% 和 36.11%。鸡粪在不同升温速率下其 DSC 曲线(图 2(c))差异较明显, 但不同升温速率时样品的吸放热趋势相似, 高的升温速率通常导致吸、放热峰所对应的温度向高温移动: 升温速率为 10 °C/min 时吸、放热峰所对应的温度分别为 299 和 698 °C; 升温速率为 50 °C/min 时吸热、放热峰所对应温度分别为 342 和 750 °C。试样在单位时间内发生反应或转变的量随着升温速率的增大而增加, 从而焓变速率增加<sup>[16]</sup>。从 DTG-DSC 对比图(图 2(c))看, 其 DSC 曲线与 DTG 曲线亦有很好的对应关系。升温速率为 10、20 和 50 °C/min 的 DSC 曲线其放热峰(所对应的温度分别为 299、312、342 °C)、吸热峰(所对应的温度分别为 698、721、750 °C) 分别对应 DTG 曲线上的最高峰(所对应的温度分别为 296、307、323 °C)和次高峰(所对应的温度分别

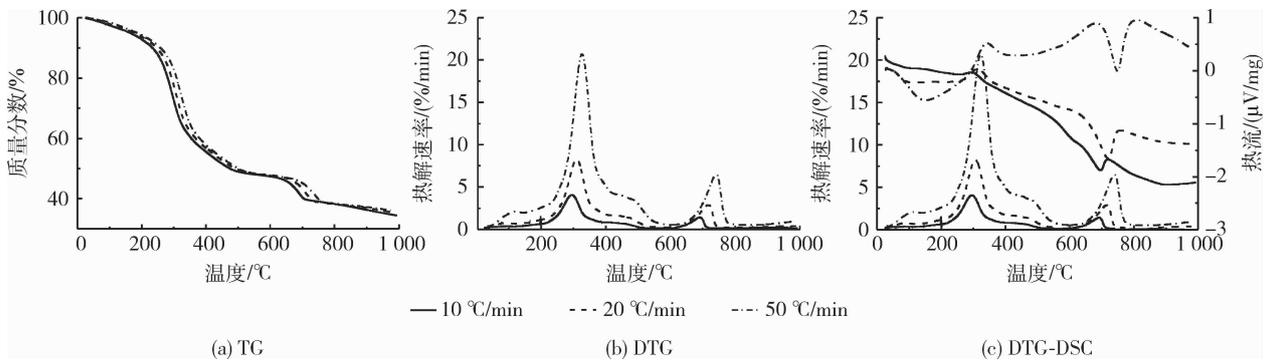


图 2 不同升温速率下鸡粪的 TG、DTG 及 DTG-DSC 曲线

Fig. 2 TG, DTG and DTG-DSC curves for chicken manure at the heating rate of 10, 20 and 50 °C/min

为 694、717、740 °C)。

2.2.3 不同畜禽粪便的主要热解参数

从 TG、DTG 曲线及相关计算可得到热解特性

的主要参数(表 2)<sup>[7,17]</sup>。同一升温速率(20 °C/min)下, 3 种样品的挥发分初始析出温度相近, 均为 170~180 °C; 由于物料组分差异, 不同样品的最大

失重速率  $((dw/dt)_{\max}, \%/min)$  存在差异,但各样品的平均失重速率(热解失重率与热解时间之比)十分接近,其中最大失重速率以猪粪最高为 10.59%/min,鸡粪最低为 8.21%/min。鸡粪样品在不同升温速率时其挥发分初始析出温度、最大失重速率及平均失重速率均随升温速率的增大而增加,但表征

生物质挥发分释放难易程度的综合特性指数  $D$  ( $D = \frac{(dw/dt)_{\max}(dw/dt)_{\text{mean}}V_{\infty}}{T_s T_{\max} \Delta T_{1/2}}$ )<sup>[8]</sup>, 随升温速率的增大而增加,表明在高的升温速率下挥发分越容易析出。升温速率对半峰宽度  $\Delta T_{1/2}((dw/dt)/(dw/dt)_{\max} = 1/2$  的温度区间) 的影响不明显,该热解参

表 2 3种畜禽粪便的主要热解特性参数

Table 2 Main parameters of pyrolytic characteristics of three kinds of manures

样品	$\beta/(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	$T_s/^{\circ}\text{C}$	$T_{\max}/^{\circ}\text{C}$	$(dw/dt)_{\max}/(\%/min)$	$(dw/dt)_{\text{mean}}/(\%/min)$	$V_{\infty}$	$\Delta T_{1/2}$	$D$
猪粪	20	173	333	10.59	1.28	62.40	50	$2.9 \times 10^{-4}$
牛粪	20	187	335	9.52	1.26	61.35	57	$2.1 \times 10^{-4}$
	10	165	297	4.06	0.64	62.01	39	$8.4 \times 10^{-5}$
鸡粪	20	178	308	8.21	1.26	61.43	38	$3.1 \times 10^{-4}$
	50	195	323	20.66	3.09	60.02	36	$1.7 \times 10^{-3}$

注: $\beta$ 为升温速率; $T_s$ 为挥发分初始析出温度; $(dw/dt)_{\text{mean}}/(\%/min)$ 为平均失重速率; $V_{\infty}$ 为热解最大失重率; $\Delta T_{1/2}$ 为半峰宽度; $D$ 为综合特性指数。

数主要与物料的组成成分相关。

### 2.3 热解动力学参数的计算

选主要热解阶段 TG 变化明显的温度范围(反应程度为 10%~85%)<sup>[7,17]</sup>作为热力学参数计算区间。本研究对猪粪、牛粪和鸡粪应用 Coats-Redfern

法,对比反应级数模型和扩散模型选取线性化程度最高的值计算样品的活化能( $E$ )和频率因子( $A$ )。各样品动力学参数的具体结果见表 3。可见,鸡粪活化能的平均值为 73.4 kJ/mol,猪粪和牛粪活化能分别为 114.2 和 88.5 kJ/mol。所求得的代表性

表 3 3种畜禽粪便的热解动力学参数

Table 3 Kinetic parameters of three kinds of manures

样品	$\beta/(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	温度区间/ $^{\circ}\text{C}$	拟合方程	活化能 $E/(\text{kJ}/\text{mol})$	频率因子 $A/(\text{min})$	$r^2$	模型
猪粪	20	185~383	$Y = -13\ 373X + 8.160\ 9$	114.2	$9.6 \times 10^7$	0.992 6	2D
牛粪	20	256~380	$Y = -10\ 643X + 5.205\ 9$	88.5	$3.9 \times 10^7$	0.995 4	$n=2$
	10	212~388	$Y = -6\ 884.5X - 0.692\ 7$	57.2	$3.5 \times 10^4$	0.986 9	$n=2$
鸡粪	20	218~360	$Y = -10\ 453X + 3.372\ 4$	86.9	$6.1 \times 10^6$	0.989 1	2D
	50	229~407	$Y = -9\ 141.5X + 0.359\ 0$	76.0	$6.6 \times 10^5$	0.974 1	2D

样品的活化能与文献值<sup>[14-16]</sup>相近。

## 3 结论

热重试验结果表明,不同畜禽粪便的热解过程大致可分为 3 个阶段:脱水阶段、主要热裂解阶段和炭化阶段,其中大部分挥发分的析出发生在主要热裂解阶段。由于各样品的组分不同,导致热解过程

中 TG、DTG 和 DSC 曲线存在差异。不同升温速率对鸡粪 DTG 和 DSC 曲线影响明显,升温速率越高,样品热解速率越快,热焓变化率越快。畜禽粪便热解过程中 DTG 和 DSC 曲线有很好的对应关系,通常 DTG 曲线的峰值对应 DSC 曲线的吸热峰或放热峰。

基于 Coats-Redfern 法求解畜禽粪便热解动力学参数,应用反应级数模型和扩散模型求出,所得拟

合方程均具有高度线性特征。鸡粪活化能的平均值为 73.4 kJ/mol,猪粪和牛粪活化能分别为 114.2 和 88.5 kJ/mol。

### 参 考 文 献

- [1] Orfao J, Antunes F J A, Figueiredo J L. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials-three independent reaction model[J]. Fuel, 1999, 78(3): 349-358
- [2] Chen H X, Liu N A, Fan W C. Two-step consecutive reaction model and kinetic parameters relevant to the decomposition of Chinese forest fuels[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(1): 571-576
- [3] Ninan K N. Kinetics of solid-state thermal decomposition reactions[J]. Journal of Thermal Analysis, 1989, 35(4): 1267-1278
- [4] Dennis Y C Leung, Yina X L, Wub C Z. A review on the development and commercialization of biomass gasification technologies in china[J]. Renewable and Sustainable Energy Review, 2004, 8(6): 565-580
- [5] 宋春财, 胡浩权, 朱盛维, 等. 生物质秸秆热值分析及几种动力学模型结果比较[J]. 燃料化学学报, 2003, 31(4): 311-316
- [6] 陈东雨, 刘荣厚. 预处理棉花秆的热解动力学研究[J]. 农业机械学报, 2007, 38(6): 95-99
- [7] 傅旭峰, 仲兆平, 肖刚, 等. 几种生物质热解特性及动力学的对比[J]. 农业工程学报, 2009, 25(1): 199-202
- [8] 肖军, 沈来宏, 王泽明, 等. 生物质加压热重分析研究[J]. 燃料科学技术, 2005, 11(5): 415-420
- [9] Li Z Q, Zhao W, Meng B H, et al. Kinetic study of corn straw pyrolysis: Comparison of two different three-pseudocomponent models[J]. Bioresource Technology, 2008, 99(16): 7616-7622
- [10] Haiping Yang, Rong Yan, Hanping Chen, et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose, and lignin pyrolysis[J]. Fuel, 2007, 86(12-13): 1781-1788
- [11] 刘荣厚, 牛卫生, 张大雷. 生物质热化学转换技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 180
- [12] Coats A W, Redfern J P. Kinetic parameters from thermogravimetric data[J]. Nature, 1964, 201(491): 68-69
- [13] Guo J, Lua A C. Kinetic study on pyrolytic process of oil-palm solid waste using two-consecutive reaction model[J]. Biomass and Bioenergy, 2001, 20(3): 223-233
- [14] He B J, Zhang Y, Funk T L, et al. Preliminary characterization of raw oil products from the thermochemical conversion of swine manure[J]. Trans ASABE, 2001, 44(6): 1865-1871
- [15] Giuntoli J, de Jong W, Verkooijen A H M, et al. Quantitative and kinetic TG-FTIR study of biomass residue pyrolysis: Dry distiller's grain with solubles (DDGS) and chicken manure[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2009, 85(1/2): 301-312
- [16] 蔡正千. 热分析[M]. 北京: 高等教育出版社, 1993: 118-131
- [17] 涂德浴. 畜禽粪便热解机理和气化研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2007

责任编辑: 刘迎春