



## Comparison of various membrane contactor systems for whey concentration process

Ayça Hasanoğlu

Chemical Engineering Department, Yıldız Technical University, Istanbul, 34210, Turkey

### Highlights:

- Concentration of whey using membrane contactors
- The comparison of osmotic distillation and membrane distillation
- The use of osmotic distillation and membrane distillation as hybrid process

### Keywords:

- Whey
- Osmotic distillation
- Membrane distillation
- Membrane contactor

### Article Info:

Research Article  
Received: 25.02.2019  
Accepted: 26.02.2020

### DOI:

10.17341/gazimmfd.532174

### Acknowledgement:

This work was supported by the Scientific and Research Council of Turkey (Project no: TÜBİTAK 115M137)

### Correspondence:

Author: Ayça Hasanoğlu  
e-mail:  
aymeric@yildiz.edu.tr  
phone: +90 212 383 4780

### Graphical/Tabular Abstract

Whey is a liquid by-product in dairy industry which can be used for a variety of purposes after treatment. It is rich in valuable components like proteins, lactose and minerals and thus the valorization of this by-product is essential. Whey should be concentrated until some certain concentrations by removing its water content. In this study the concentration of whey was carried out using hydrophobic hollow fiber polypropylene membrane contactors. Whey was concentrated by means of osmotic driven osmotic distillation (OD) and temperature and pressure driven membrane distillation (MD) processes. Several process parameters were investigated in each process. The MD process was assessed as two different configurations; direct contact membrane distillation (DCMD) and vacuum membrane distillation (VMD). It was seen that the concentration process was faster and more efficient in OD compared to MD. However, in OD the draw solution is diluted in time leading to a decrease in the activity difference which is the driving force of the process. In order to prevent this, OD was coupled with MD and used as hybrid. In the hybrid system, the process was carried out efficiently and higher fluxes were obtained as it allowed working at higher activity differences. Furthermore, the diluted draw solution could be recovered with the hybrid system.

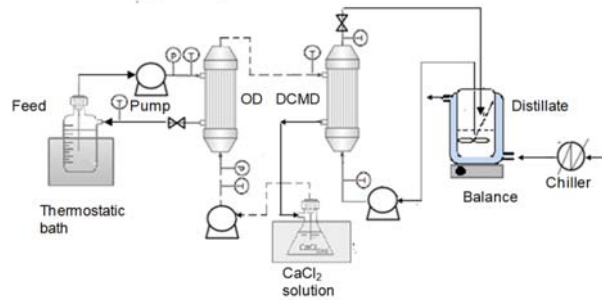


Figure A. The experimental setup of osmotic distillation-membrane distillation hybrid system

**Purpose:** The concentration of whey from 6% dry matter to 18-20% by removing the water content was aimed using several configurations of membrane contactors. Furthermore the comparison of various processes of membrane contactors was carried out to evaluate the efficiency of the concentration process using membrane contactors.

### Theory and Methods:

Hydrophobic polypropylene based hollow fiber membrane contactors (Microdyn® - MD 020 CP 2N) were used. CaCl<sub>2</sub> solution was used as draw solution in osmotic distillation. In direct contact membrane distillation chilled pure water was circulated through the lumen side of the membrane while heated feed solution was circulated on the shell side.

### Results:

The fluxes obtained with OD were higher than the ones obtained in DCMD. In OD the water fluxes were in the range of 108.1-541.1 g.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> using 2-5 M CaCl<sub>2</sub> solutions in the temperature range of 25-35°C. In DCMD at 10.9°C of feed-distillate transmembrane temperature difference, the fluxes were obtained as 269 and 306 g.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> at two different system temperatures. The hybrid process fluxes were higher than OD process fluxes since it allowed working at higher brine concentrations.

### Conclusion:

Using the hybrid process of OD and MD simultaneous whey concentration and brine recovery was achieved. The hybrid process was found to be a promising alternative technology for the concentration of liquid food at moderate temperatures keeping its nutritive and aroma compounds.



## Peynir altı suyu derişikleştirilme süreci için çeşitli membran temas ettirici sistemlerinin karşılaştırılması

Ayça Hasanoğlu\*<sup>ORCID</sup>

Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Davutpaşa, 34210 Esenler, İstanbul, Türkiye

### Ö N E Ç İ K A N L A R

- Peynir altı suyunun membran temas ettiricilerde derişimi
- Osmotik damıtma ve membran damıtmanın karşılaştırılması
- Osmotik damıtma ve membran damıtmanın birleşik süreç olarak kullanımı

### Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 25.02.2019

Kabul: 26.02.2020

DOI:

10.17341/gazimmfd.532174

### Anahtar Kelimeler:

Peynir altı suyu,  
osmotik damıtma,  
membran damıtma,  
membran temas ettirici

### ÖZET

Peynir altı suyu (PAS), işlendikten sonra çok farklı amaçlarla kullanılabilen süt endüstrisinin değerli bir yan ürünüdür. Protein, laktoz ve mineraller açısından zengin bir içeriğe sahiptir ve bu yüzden bu yan ürünün değerlendirilmesi gerekmektedir. PAS'ın işlenmesi için içeriğindeki suyun belli oranlarda uzaklaştırılarak derişik hale getirilmesi gerekmektedir. Bu çalışmada PAS'ın deriştirilmesi membran temas ettiricilerde gerçekleştirilmiştir. PAS, hidrofobik içi boş polipropilen fiberler içeren membran temas ettiriciler kullanılarak aktivite farkına dayalı bir süreç olan osmotik damıtma ile sıcaklık ve kısmi basınç farkına dayalı membran damıtma süreçlerinde deriştirilmiştir. Osmotik damıtmada çeşitli süreç parametrelerinin su akışı üzerine etkisi incelenmiştir. Derişirme işlemi daha sonra vakum ve direkt temas olmak üzere iki farklı membran damıtma konfigürasyonunda gerçekleştirilerek sıcaklığın akı üzerine etkisi incelenmiştir. Sürecin osmotik damıtmada membran damıtmaya göre daha etkin ve hızlı bir şekilde gerçekleştiği görülmüştür. Ancak osmotik damıtmada zamanla çekme çözeltisi seyreilmekte ve bu da itici kuvvet olan aktivite farkının düşmesine yol açmaktadır. Bunun önüne geçmek için osmotik damıtma ile membran damıtma birleştirilerek kullanılmış, osmotik damıtmada PAS derişirme yapılırken, membran damıtma kısmında çekme çözeltisinin derişirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Birleşik sistemde işlem verimli bir şekilde gerçekleştirilmiş, daha büyük aktivite farkı altında çalışılarak yüksek akılar elde edilmiştir. Aynı zamanda seyrelen çekme çözeltisi de bu sistemle geri kazanılmıştır.

## Comparison of various membrane contactor systems for whey concentration process

### H I G H L I G H T S

- Concentration of whey using membrane contactors
- The comparison of osmotic distillation and membrane distillation
- The use of osmotic distillation and membrane distillation as hybrid process

### Article Info

Research Article

Received: 25.02.2019

Accepted: 26.02.2020

DOI:

10.17341/gazimmfd.532174

### Keywords:

Whey,  
osmotic distillation,  
membrane distillation,  
membrane contactor

### ABSTRACT

Whey is a liquid by-product in dairy industry which can be used for a variety of purposes after treatment. It is rich in valuable components like proteins, lactose and minerals and thus the valorization of this by-product is essential. Whey should be concentrated until some certain concentrations by removing its water content. In this study the concentration of whey was carried out using membrane contactors. Whey was concentrated using hydrophobic hollow fiber polypropylene membrane contactors by means of osmotic driven osmotic distillation and temperature and pressure driven membrane distillation processes. In osmotic distillation the effects of several operating parameters on the water flux were investigated. After, the concentration process was carried out in two different membrane distillation processes of vacuum and direct contact membrane distillation and the effect of the temperature on flux was investigated. It was seen that the process was faster and more efficient in osmotic distillation compared to membrane distillation. However, in osmotic distillation the draw solution is diluted in time leading to a decrease in the activity difference which is the driving force of the process. In order to prevent this, osmotic distillation was coupled with membrane distillation and used as a hybrid. In the hybrid system, the process was carried out efficiently and higher fluxes were obtained due to working at higher activity differences. Furthermore, the diluted draw solution was recovered with the hybrid system.

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: aymeric@yildiz.edu.tr / Tel: +90 212 383 4780

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Peynir altı suyu (PAS) süt endüstrisinde özellikle peynir üretiminde açığa çıkan, işlendikten sonra çok çeşitli amaçlarla kullanılabilen bir yan üründür [1]. Protein, laktoz ve mineral bakımından zengin olması, bu ürünün çeşitli şekillerde değerlendirilmesini şart kılmaktadır. Peynir altı suyunun işlenmesi sırasında yapılan işlemlerden bir tanesi öncelikle içeriğindeki değerli katı çözünenleri kazanmak ve onları çeşitli gıdalarda kullanmak için saklamak üzere suyunu uzaklaştırmaktır. İçeriğin muhafaza edilmesi ve hacim azaltma için genellikle düşen film tipi buharlaştırıcı ve püskürtmeli kurutucu kullanılır [2]. PAS tipik olarak %6 civarında kuru madde içerir. PAS tozu üretmek için peynir altı suyu püskürtmeli kurutucuya gönderilmeden önce genellikle %20-25'e kadar ters osmoz sürecinde ve sonrasında buharlaştırıcıda deriştirilir. Püskürtmeli kurutucuya %58-62 içerikte gönderilir [3]. Buharlaştırıcı öncesi ters osmoz kullanımıyla enerji maliyetlerinin ve buharlaştırıcıdaki buhar yükünün düşürülmesi hedeflenir. Ancak ters osmozda oluşan konsantrasyon polarizasyonu nedeniyle yüksek derişimlere ulaşılabilmesi oldukça güçtür [4] ve bununla beraber bu süreçte kullanılan yüksek basınç ekipmanları sürecin maliyetlerini artırmaktadır. Bunun yanında geleneksel buharlaştırıcıların ise yüksek enerji tüketimi, üründe yüksek miktarda kül kalması ve ısıl işlemin proteinler üzerinde olumsuz etkilerinin olması gibi dezavantajları mevcuttur. Bu nedenle PAS deriştirme işleminde çeşitli alternatif süreçler üzerinde çalışılmaktadır. Ultrafiltrasyon, mikrofiltrasyon, nanofiltrasyon, dondurarak kurutma ve ileri osmoz süreçleri PAS deriştirmede kullanılan alternatif yöntemlerden bazılarıdır [5-11]. Özellikle membrana dayalı süreçler PAS deriştirmede, laktoz ve protein ayırma işlemlerinde sıkça kullanılmaktadır. Membran süreçleri, atık suyun yeniden kullanımı ile azalmasının sağlanması ve temiz atık su üretimi gibi avantajlara sahiptir. Ultrafiltrasyon [5-6], mikrofiltrasyon [7-8], nanofiltrasyon [10] gibi membran filtrasyonu teknikleriyle PAS belli oranlara kadar deriştirilebilmektedir. Mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon teknikleriyle genellikle çözünen katıların kısmi olarak geçişi önlenilemekte ve diğer tekniklere göre daha düşük derişimlere deriştirme işlemi gerçekleştirilebilmektedir. Diğer taraftan nanofiltrasyonda yüksek derişimlerde ürün elde edilebilmesine karşın yüksek basınç kullanımı ve kirlilik bu yöntemin başlıca sorunlarıdır. İleri osmoz, yoğun bir çekme çözeltisi ile seyreltik bir besleme çözeltisinin yarı-geçirgen bir membranla ayrılması sonucu çözücü moleküllerinin osmotik basınç farkından dolayı çekme çözeltisine doğru aktarımını içeren, osmotik basıncın itici kuvvet olduğu membrana dayalı ayırma sürecidir. İleri osmoz yönteminin düşük basınç gereksinimi, viskoz çözeltileri işleyebilmesi, düşük kirlilik oluşumu gibi avantajları vardır ve sıvı gıdaların deriştirilmesinde başarılı sonuçlar vermektedir [12].

PAS'ın ileri osmoz ile deriştirilmesi literatürde bazı araştırmacılar tarafından çalışılmıştır [13-15]. Wang vd.

(2017) %6'lık PAS çözeltilerini 0.5 M NaCl çekme çözeltisi kullanarak deriştirmiş ve PAS proteini tutulumunun %99,7'den yüksek olduğunu belirtmişlerdir [13]. Şeker vd. (2017) 1 ve 2 M amonyum bikarbonat çözeltisini çekme çözeltisi olarak kullanarak PAS'ın deriştirilmesini ileri osmoz sürecinde gerçekleştirmişlerdir [14]. Aydın vd. (2013) ileri osmoz ve ters osmoz sistemlerini entegre ederek, PAS'ı %25-35 katı içeriğine kadar deriştirmişlerdir [15].

İleri osmoz sürecinde hidrofilik membranlar kullanılır. Osmoz süreci sırasında kullanılan membranlar hidrofobik olduğunda ise su membran gözeneklerinden sıvı halde geçemez ve gözenek girişi ve çıkışında sıvı-buhar ara yüzeyi oluşur. Böylece suyun geçişi sırasında faz değişimi gerçekleşir. Buna göre su önce besleme sınır tabakası boyunca gözenek girişine gelir, burada buhar faza geçer, buhar olarak gözenek boyunca difüze olur, ve gözenek diğer tarafında tekrar yoğunlaşarak çekme çözeltisi sınır tabakası boyunca yığın faza aktarılır. Bu süreç ileri osmoz sürecine benzerdir ancak faz değişimi içerdiği için osmotik damıtma ismini alır. Osmotik damıtma membran temas ettiricilerde gerçekleştirilir. Membran temas ettiriciler, gaz/sıvı veya sıvı/sıvı kütle aktarımını iki faz birbiri içerisinde karışmadan gerçekleştirebilen düzeneklerdir. Membran damıtma ve osmotik damıtma membran temas ettirici süreçlerinden bazılarıdır. Membran damıtmada itici kuvvet membranın her iki tarafındaki sıcaklık farkı iken osmotik damıtmada itici kuvvet suyun aktivite farkıdır [16]. Osmotik damıtma sıvı gıdaların deriştirilmesinde son derece başarılı sonuçlar vermektedir. Literatürde çok çeşitli meyve ve sebze sularının deriştirme işlemlerinin osmotik damıtmada başarılı şekilde gerçekleştirildiği yayınlanmıştır [16-18] ancak PAS'ın osmotik damıtma işlemine rastlanmamıştır. PAS'ın deriştirilmesi membran temas ettirici kullanımıyla membran damıtma süreci ile bazı araştırmacılar tarafından çalışılmıştır [19-21]. Hausmann vd. (2011,2013,2014) süt ve PAS deriştirilmesini membran damıtma ile çalışmıştır. Araştırmacılar PAS'ın derişimini membran damıtmada artırmışlar ve çalışmalarında katı tutulmasının %100'e yakın olduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmada PAS hem osmotik damıtma hem de membran damıtma ile deriştirilmiştir. Böylece membran damıtma ve osmotik damıtmanın performansları birbiriyle karşılaştırılmıştır. Membran temas ettirici olarak hidrofobik polipropilen membran fiberleri içeren Microdyn® - MD 020 CP 2N marka ve model membran temas ettirici kullanılmıştır. Membran damıtma hem sıcaklık farkına dayalı direkt kontakt membran damıtma hem de kısmi basınç farkına dayalı vakum membran damıtma ile gerçekleştirilmiştir. Osmotik damıtmada karşılaşılan en büyük problem, zaman içerisinde su geçişinden dolayı çekme çözeltisinin seyrelmesidir. Çekme çözeltisinin seyrelmesiyle membranın iki tarafı arasındaki aktivite farkı zamanla azalmakta bu da akının düşmesine yol açmaktadır. Ayrıca seyrelmiş olan çekme çözeltisini tekrar kullanabilmek için fazla suyu uzaklaştırmak ve derişimi eski haline getirebilmek üzere ek bir ayırma işlemi yapılması gerekmektedir. Bu da genellikle ısıl yollarla suyun

uzaklaştırılmasını içermektedir. Bunların önüne geçebilmek için, osmotik damıtma ile membran damıtma birleşik olarak kullanılmış, osmotik damıtmadan çıkan seyrelmiş çekme çözeltisi membran damıtmadan geçirilerek suyu uzaklaştırılmış, buradan tekrar osmotik damıtma modülüne geri gönderilmiştir. Böylece hem osmotik damıtmada daha yüksek aktivite farklarında çalışılmış, hem de aynı anda çekme çözeltisinin geri kazanımı gerçekleştirilmiştir. Birleşik süreçte elde edilen sonuçlar, diğer membran temas ettirici süreçlerinde elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

## 2. DENEYSSEL YÖNTEM (EXPERIMENTAL METHOD)

### 2.1. Malzemeler ve Hazırlama Teknikleri (Materials and Their Preparation Techniques)

PAS tozu Maybi Süt ve Süt Mamülleri A.Ş. tarafından temin edilmiştir. PAS tozu ile %6'lık besleme çözeltisi hazırlanmıştır. Çekme çözeltisi olarak 2-4 M  $\text{CaCl}_2$  çözeltisi kullanılmıştır. Susuz  $\text{CaCl}_2$  Carlo Erba'dan alınmıştır. Kullanılan membran temas ettiricinin özellikleri Tablo 1'de verilmiştir. Membran temas ettirici her işlem sonrası NaOH çözeltisiyle temizlenmiştir. NaOH Sigma Aldrich'ten alınmıştır.

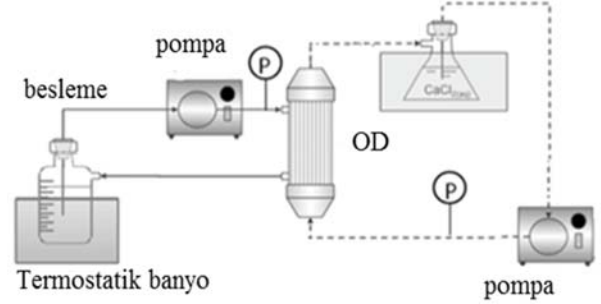
**Tablo 1.** Kullanılan membran temas ettirici ve özellikleri  
(The membrane contactor used and its properties)

Membran temas ettirici modülü	
Model	MICRODYN® - MD 020 CP 2N
Membran malzemesi	Polypropylene
Fiber sayısı	40
Temas yüzey alanı, ( $\text{m}^2$ )	0,1
Fiberin dış çapı, ( $\mu\text{m}$ )	2600
Fiberin iç çapı, ( $\mu\text{m}$ )	1800
Ortalama gözenek çapı, $d_p$ , ( $\mu\text{m}$ )	0,2
Fiber uzunluğu, L,(m)	0,47
Gözeneklilik, $\epsilon$	0,7

### 2.2. Deneysel Düzenek (Experimental Setup)

Osmotik damıtma (OD) deney düzeneği Şekil 1'de gösterilmektedir. Membran temas ettiricinin gövde tarafından pompa yardımıyla PAS geçirilirken, fiberlerin iç kısmından bir başka pompa ile  $\text{CaCl}_2$  çözeltisi geçirilmektedir. Çözeltilerin sıcaklıkları sabit sıcaklık banyolarıyla ayarlanmaktadır. Su molekülleri membranın her iki tarafındaki aktivite farkı nedeniyle besleme akımından çekme çözeltisi olan tuz çözeltisi tarafına geçmektedir. Her 10 dakikada bir, ölçülü kaplardan geçen su miktarı ölçülmekte ve akı hesaplanmaktadır. OD'de çekme çözeltisi derişimi, çözelti hızları ve besleme sıcaklığının akı üzerine etkisi incelenmiştir. Çekme çözeltisi derişiminin etkisini incelemek için 3,4 ve 5 M derişimde üç farklı tuz çözeltisi ile, aynı çözelti hızları ve besleme sıcaklıklarında deneyler yapılmıştır. Benzer şekilde besleme sıcaklığının etkisini incelemek için besleme sıcaklığının 25, 30 ve 35°C olarak sabit tutulduğu üç farklı deney yapılmış, deneylerde

diğer parametreler sabit tutularak sıcaklığın akı üzerine etkisi incelenmiştir. Daha sonra besleme ve tuz çözeltileri üç farklı hızda çalışılarak bu parametrelerin etkileri incelenmiştir.



**Şekil 1.** Osmotik damıtma deney düzeneği  
(Experimental setup of osmotic distillation)

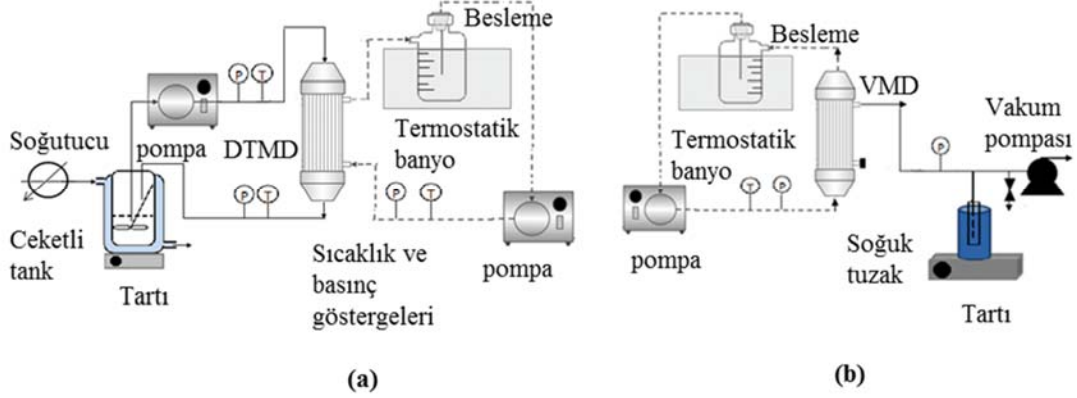
Membran damıtma, direkt temas membran damıtma (DTMD) ve vakum membran damıtma (VMD) olarak iki farklı konfigürasyonda çalışılmıştır. DTMD'de membran temas ettiricinin bir tarafından sıcak besleme çözeltisi geçirilirken, diğer tarafından bir soğutucuyla soğutulan ve saf su içeren destilat akımı geçirilmiştir. Böylece sıcaklık farkına dayalı su geçişi gerçekleşmiştir. Su, sıcak besleme tarafından membran gözeneklerine taşınım ile aktarılmakta, gözenek girişinde buharlaşarak faz değiştirmekte ve gözenek boyunca buhar fazda difüze olmaktadır. Daha sonra su molekülleri diğer gözenek-membran ara yüzeyinde tekrar faz değiştirerek yoğunlaşmakta ve yığın faza taşınım ile aktarılmaktadır. Geçen su miktarı destilattaki ağırlık farkından ve beslemenin hacim azalışından takip edilmiştir. VMD'de ise soğutulan destilat akımı bir vakum hattıyla değiştirilmiş, membranın bu tarafından sürekli bir vakum pompası yardımıyla vakum uygulanmıştır. Buharlaşarak geçen su sıvı azot içeren soğuk tuzakta toplanmıştır. Soğuk tuzakta toplanan su belirli aralıklarla tartılarak suyun akısı hesaplanmıştır. Şekil 2'de membran damıtma deney düzenekleri görülmektedir.

Birleşik sistemde OD, DTMD ile birleştirilmiştir. OD'nin fiber kısmından çıkan çekme çözeltisi DTMD ünitesine gönderilmekte burada sıcaklık farkına dayalı olarak deriştirilerek tekrar OD ünitesine geri gönderilmektedir. OD ile çekme çözeltisine geçen su, DTMD sürecinde destilata geçirilmektedir. Böylece beslemenin deriştirilmesi ve çekme çözeltiline geçen suyun uzaklaştırılması aynı anda yapılmaktadır. Şekil 3'de birleşik sistem deney düzeneği görülmektedir.

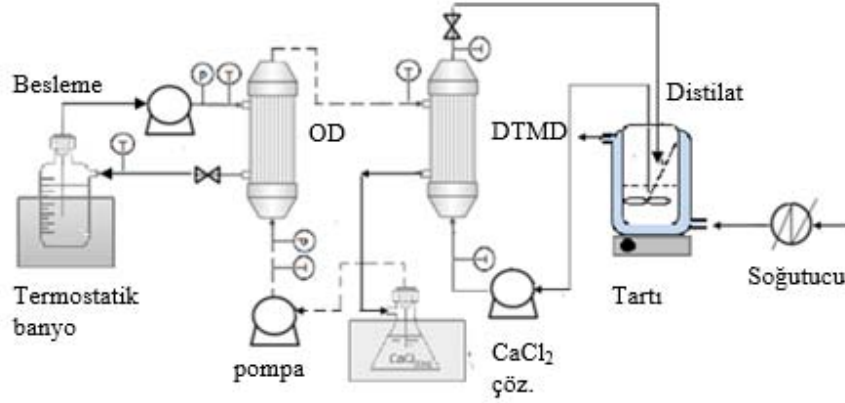
## 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

### 3.1. Osmotik Damıtma Deneyleri (Osmotic Distillation Experiments)

%6'lık PAS, %20 katı maddeye kadar OD'de deriştirilmiştir. Çekme çözeltisi derişimi, sıcaklık ve hız parametrelerinin su akısı üzerine etkileri incelenmiştir.



Şekil 2. Membran damıtma deney düzenekleri a)Direkt temas membran damıtma b)Vakum membran damıtma (Experimental setups of membrane distillation a)Direct contact membrane distillation b) Vacuum membrane distillation)



Şekil 3. OD-DTMD birleşik sistemi (OD-DCMD hybrid system)

### 3.1.1. Çekme çözeltisi derişiminin etkisi (Effect of draw solution concentration)

OD süreci membranın her iki tarafında su aktivitesi farkı oluşmasına dayanarak gerçekleşen bir süreç olduğundan çekme çözeltisi derişimi önemli bir etkidir. Çünkü çekme çözeltisi derişimi direkt olarak membranın her iki tarafındaki aktivite farkının büyüklüğünü etkilemektedir. Bu nedenle, tuz çözeltisi derişiminin 2-5 M olduğu aralıkta deneyler yapılarak, çekme çözeltisinin derişiminin su akısına etkisi incelenmiştir. Çekme çözeltisi ve besleme hızı  $500 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 'da tutulmuştur. Şekil 4'de  $\text{CaCl}_2$  çözeltisi derişiminin akı üzerine etkisi görülmektedir.

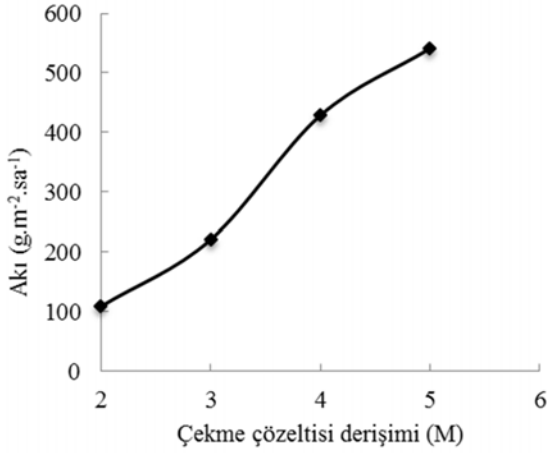
Şekil 4'den görüldüğü gibi çekme çözeltisi derişimi arttıkça, akı artmaktadır. Buna bağlı olarak yüksek tuz çözeltisi derişimlerinde çalışıldığında deriştirme işlemi daha hızlı gerçekleşmektedir. 4 M'dan sonra akı artışı yavaşlamıştır. Akı, 2M'dan 3 M'a geçişte %102, 3 M'dan 4 M'a geçişte %94, 4 M'dan 5 M'a geçişte ise %26 artmıştır. Dolayısıyla madde sarfiyatı ve optimum işlem süresi göz önüne alındığında diğer parametrelerin incelenmesinde kullanılacak çekme çözeltisi derişimi 4 M olarak belirlenmiştir.

### 3.1.2. Besleme ve çekme çözeltilerinin hızlarının etkisi (Effect of feed and draw solution velocity)

Membran boyunca suyun kütle transferi üç aşamada gerçekleşmektedir: 1-Besleme sınır tabakası boyunca membran yüzeyine taşınım, 2-Membran yüzeyinde buharlaşma ve gözenek boyunca difüzyon, 3-Membranın diğer yüzeyinde yoğunlaşma ve çekme çözeltisi sınır tabakası boyunca yığın çözeltiye taşınım. Bu durumda besleme ve çekme çözeltilerinin hızı, sınır tabakaları boyunca taşınım sırasında Re sayısının ve kütle transfer katsayısının büyüklüğünü etkilemektedir. Bu da konsantrasyon sınır tabakası kalınlığını ve dolayısıyla kütle aktarım direncini etkilemektedir. Bu nedenle besleme ve çekme çözeltilerinin hızlarının akı üzerine etkisi incelenmiştir.

Şekil 5'de 4 M çekme çözeltisi ve  $25^\circ\text{C}$ 'de yapılan deneylerde besleme ve çekme çözeltilerinin hızlarının akı ve Re sayısı üzerine etkisi görülmektedir. Gövde kısmında akan PAS çözeltisinin hızı arttıkça Re sayısı 30,5-56,6 aralığında değişirken, fiberlerin iç kısmından akan çekme çözeltisinin Re sayısı artan çözelti hızıyla 34,4-63,9 aralığında değişmiştir.





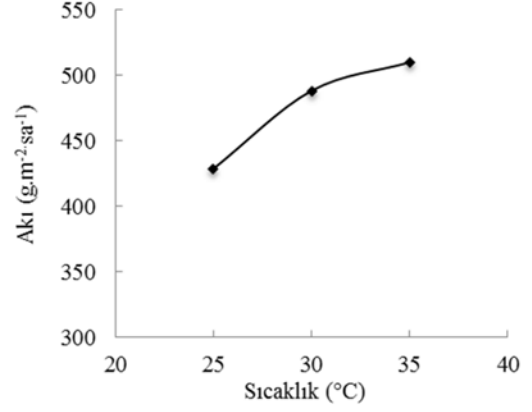
**Şekil 4.** OD'de çekme çözeltisi derişiminin akı üzerine etkisi  
(Effect of draw solution concentration on flux in OD)

Şekil 5'de görüldüğü gibi çözeltilerin hızı arttıkça akı artmaktadır. Çözeltilerin hızının artmasıyla sınır tabakası kalınlığı düşmekte, kütle aktarım direnci azalmaktadır. Böylece akı da artmaktadır. Her iki çözeltide hızın artmasıyla akıda benzer miktarlarda artış olmuştur. Bu da toplam kütle aktarım katsayısının her iki sınır tabakası tarafından da benzer oranlarda etkilendiğini göstermektedir.

### 3.1.3. Sıcaklığın etkisi (Effect of temperature)

4 M çekme çözeltisi ile 500 mL.min<sup>-1</sup> besleme ve çekme çözeltisi hızlarında sistem sıcaklığının akı üzerine etkisi incelenmiştir. Besleme ve çekme çözeltilerinin sıcaklıkları birbirleriyle aynı olacak şekilde, birlikte değiştirilmiştir. Besleme ve çekme çözeltileri 25, 30 ve 35°C'de sabit tutularak üç farklı deney yapılmış ve elde edilen akılar sıcaklığa bağlı olarak Şekil 6'da verilmiştir. Şekil 6'da görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça akı artmaktadır. Sıcaklık

arttıkça, suyun difüzyon katsayısı ve buhar basıncı artmakta, aynı zamanda çözeltilerin viskozitesi düşmektedir [22]. Bununla birlikte sıcaklıkla birlikte su moleküllerinin kinetik enerjisi de artmaktadır. Bunların sonucu olarak sıcaklığın artmasıyla akıda artış gerçekleşmiştir.



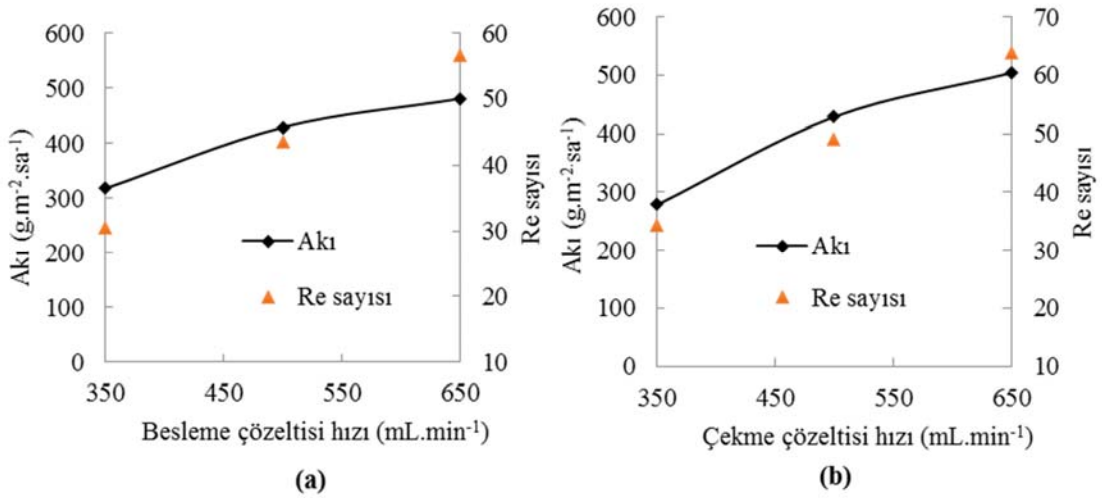
**Şekil 6.** OD'de sıcaklığın akı üzerine etkisi  
(Effect of temperature on flux in OD)

### 3.2. Membran Damıtma Deneyleri (Membrane Distillation Experiments)

Membran damıtma deneyleri, vakum membran damıtma ve direkt temas membran damıtma olarak iki farklı konfigürasyonda yapılmıştır. Sıcaklığın akı üzerindeki etkisi incelenmiştir.

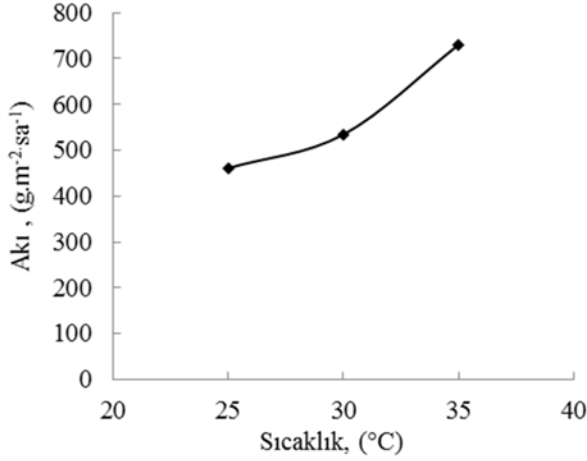
#### 3.2.1. Vakum membran damıtma deneyleri (Vacuum membrane distillation experiments)

VMD ile PAS çözeltisi %6'dan %20'e 25-35°C aralığındaki sıcaklıklarda deriştirilmiştir. Farklı sıcaklıklarda elde edilen akılar Şekil 7'de görülmektedir.



**Şekil 5.** OD'de a) Besleme çözeltisi hızının akı ve Re sayısı üzerine etkisi b) Çekme çözeltisi hızının akı ve Re sayısı üzerine etkisi

(In OD system a) the effect of feed solution velocity on flux and Re number b) The effect of draw solution velocity on flux and Re number )



**Şekil 7.** VMD’de sıcaklığın akı üzerine etkisi  
(Effect of temperature on flux in VMD)

Şekil 7’de görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça VMD’de akı artmaktadır. Bunun sebebi sıcaklığın artmasıyla suyun buhar basıncının artması ve böylece suyun daha çabuk buhar faza geçerek ayrılmasıdır. VMD’de ve OD’de sıcaklığın akı üzerine etkileri karşılaştırıldığında, VMD’de sıcaklığın artmasıyla daha keskin bir akı artışı olduğu görülmektedir. Her iki süreçte de sıcaklık akıyı artırıcı etki gösterirken, VMD sıcaklığa daha fazla bağımlıdır ve akı artışı daha dramatik bir şekilde gerçekleşmiştir. Bunun sebebi, VMD’de itici kuvvetin doğrudan buhar basıncı farkı olması ve bununla birlikte suyun buhar basıncının sıcaklıkla üstel olarak değişmesidir. Bu nedenle akı da sıcaklığın artmasıyla üstel bir artış eğilimi göstermektedir. Bununla birlikte suyun buhar fazdaki difüzyon katsayısı, sıvı fazdaki difüzyon katsayısından daha yüksektir. VMD’de 25-30 °C sıcaklıklarda OD’dan sadece biraz yüksek akılar elde edilmesine karşın, sıcaklığın 35°C’ye çıkmasıyla akılar arasındaki fark artmıştır. VMD ancak daha yüksek sıcaklıklarda etkin hale gelmektedir. VMD’de vakum

sistemleri ve soğutma sistemlerinin kullanımı bu sistemi, OD’ye göre ekonomik açıdan daha maliyetli hale getirmektedir. Bu yüzden VMD sisteminin göreceli olarak daha yüksek akılar elde edilen yüksek sıcaklıklarda kullanılması tercih edilebilir.

### 3.2.2. Direkt temas membran damıtma deneyleri (Direct contact membrane distillation experiments)

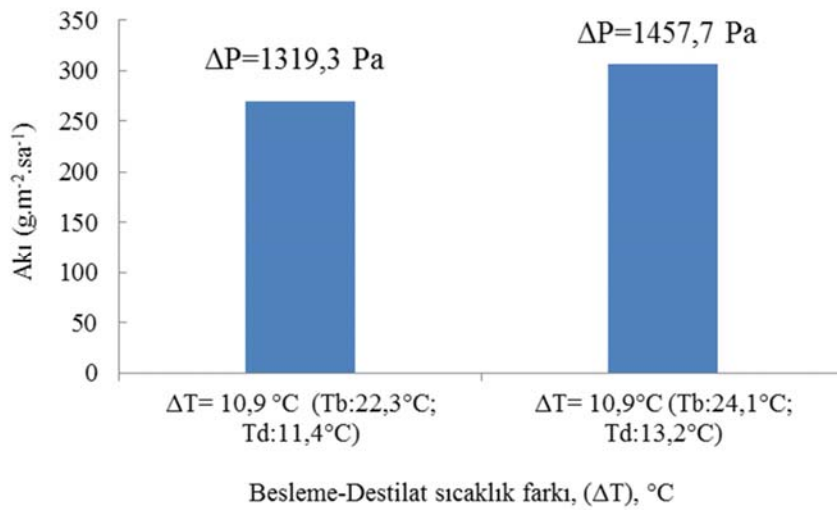
DTMD’de sabit sıcaklık farkı altında besleme ve destilat sıcaklıklarının akı üzerine etkisi incelenmiştir. Bunun için 10,9°C besleme-destilat sıcaklığı farkı altında ( $\Delta T = \text{Besleme Sıcaklığı (T}_b\text{)} - \text{Destilat Sıcaklığı (T}_d\text{)}$ ) iki farklı sistem sıcaklığında deney yapılmıştır. Bu sistemde PAS derişimi %6’dan %18’e kadar artırılabilmiştir. Sabit sıcaklık farkı altında besleme ve destilat sıcaklıklarının her birinin 1,8°C artırılmasıyla yapılan iki farklı deneyin sonuçları Şekil 8’de gösterilmektedir.

Şekil 8’de görüldüğü gibi besleme ve destilat sıcaklıklarının sadece 1,8°C artırılmasıyla akıda %14’lük bir artış gerçekleşmiştir. Bunun sebebi sistem ortalama sıcaklığının daha yüksek olduğu durumda itici kuvvet olan membran boyunca buhar basıncı farkının ( $\Delta P$ ) daha yüksek olmasıdır. DTMD’de suyun akısı bu itici kuvvetle orantılı olarak değişmektedir ve bu ilişki Eş. 1’de verilmektedir:

$$J = k_{mp} \cdot \Delta P_{su,m} = k_{mp} \cdot (a_b^m \cdot P_{su,b}^* - P_{su,d}^*) \quad (1)$$

Eş. 1’de  $P_{su,b}^*$  ve  $P_{su,d}^*$  besleme ve destilat akımlarındaki suyun buhar basıncı,  $k_{mp}$  membran geçirgenliği,  $a_b^m$  beslemedeki suyun membran ara yüzeyindeki aktivitesidir. Suyun besleme ve destilat sıcaklıklarındaki buhar basıncı,  $P_{su}^*$ , Antoine denkleminde hesaplanabilir. Eş. 2’de verilen Antoine denkleminde A, B, C su için A=23,1964, B=3816,44 and C=46,13 değerlerini alır ve T Kelvin cinsinden sıcaklık, P ise Pa cinsinden basınçtır [23].

$$P_{su}^* = \exp\left(A - \frac{B}{C+T}\right) \quad (2)$$



**Şekil 8.** İki farklı sistem sıcaklığında MD akıları (MD fluxes at two different system temperatures)

PAS'taki suyun aktivitesi Kanterewich ve Chirife (1986) tarafından 20-40°C sıcaklık aralığı için Eş. 3 ile verilmiştir [24]:

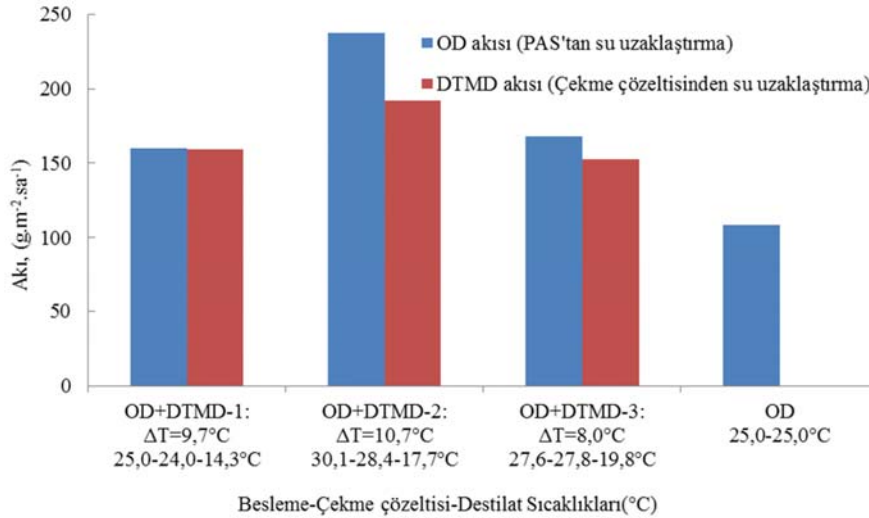
$$a_{su}^{PAS} = 0,999 - 0,000558 \cdot m \quad (3)$$

Eş. 3'de  $m$  g katı madde/100 g su cinsinden katı madde içeriğidir. Buna göre (1-3) eşitlikleri kullanılarak her iki sistem sıcaklığında yapılan DTMD deneyleri için itici kuvvet,  $\Delta P$ , hesaplanmış ve 10,9°C sıcaklık farkı altında yürütülen 16,85 ve 18,65°C ortalama sıcaklıklarda yapılan iki deneyde itici kuvvetler sırasıyla 1319,2 ve 1457,7 Pa olarak bulunmuştur. Görüldüğü gibi sistem sıcaklığında küçük bir artış itici kuvvette önemli bir artışa yol açmaktadır. Aynı buhar basıncı farkı, farklı besleme-destilat sıcaklık farklarında oluşturulabilmektedir. Benzer şekilde aynı sıcaklık farkını farklı büyüklükteki itici kuvvetler, bir başka deyişle farklı buhar basıncı farkları oluşturabilir. MD'de çözelti sıcaklıklarının itici kuvvete etkisi Kujava ve Kujawski (2015) tarafından araştırılmıştır [23]. Kujava ve Kujawski (2015) yaptıkları çalışmada eşit sıcaklık farkı olan iki MD sistemi birbiriyle karşılaştırıldığında ortalama çözelti sıcaklığı daha yüksek olan sistemde daha yüksek itici kuvvet elde edileceğini ortaya koymuştur [23]. Kujava ve Kujawski'nin (2015) elde ettiği sonuçlar bu çalışmadaki sonuçlarla uyumludur. Kujava ve Kujawski (2015) aynı zamanda aynı buhar basıncı farkının farklı besleme-destilat sıcaklık farklarında elde edilebileceğini göstermişlerdir. Araştırmacılar yaptıkları çalışmada MD sürecini 87 hPa, 151 hPa ve 205 hPa olarak üç farklı itici kuvvet büyüklüğünde çalışmışlardır. 87 hPa büyüklüğündeki itici kuvvet, sıcaklık farkı 3,5-23°C arasında değişen 5 farklı deneyde elde edilirken, 151 ve 205 hPa büyüklüğündeki itici kuvvetler sırasıyla sıcaklık farkı 6,5-28°C arasında ve 9-52°C arasında değişen 7'şer farklı deneyde elde edilmiştir. Aynı itici kuvvet değerinde yapılan deneylerde, ortalama sıcaklıktan bağımsız olarak benzer akı sonuçları elde edilmiştir [23]. DTMD diğer süreçler olan OD ve VMD ile karşılaştırıldığında, DTMD'de

akıların daha düşük olduğu görülmektedir. DTMD'de su moleküllerinin sürekli olarak faz değişimi sırasında gizli buharlaşma ısılarını bırakmaları ve almaları membran yüzeylerinde sıcaklık farkları yaratmakta, bu da çözeltiler arasındaki sıcaklık farkı kontrolünü etkilemektedir. OD'de işlem çok daha hızlı ve kolay kontrol edilebilir bir şekilde gerçekleşmektedir. OD'deki en önemli sorun ise çekme çözeltisinin zamanla seyrelmesidir. DTMD ve OD süreçlerinde konsantrasyon polarizasyonunun yanı sıra sıcaklık polarizasyonu da oluşmaktadır. DTMD'de akıyı olumsuz yönde etkileyen sıcaklık polarizasyonu OD'ye göre daha etkindir [25]. Dolayısıyla DTMD'de büyük protein içeren sıvı gıda çözeltilerinin deriştirilmesi yerine tuzlu çözeltilerden su giderme daha avantajlı olabilir. OD'deki çekme çözeltisinin seyrelmesini önlemek için bu çözelti DTMD ile deriştirilebilir. Bunun için sonraki membran temas ettirici sisteminde DTMD ile OD birleşik kullanılacak şekilde bağlanmış, bu sistemde DTMD çekme çözeltisini deriştirmede kullanılmıştır.

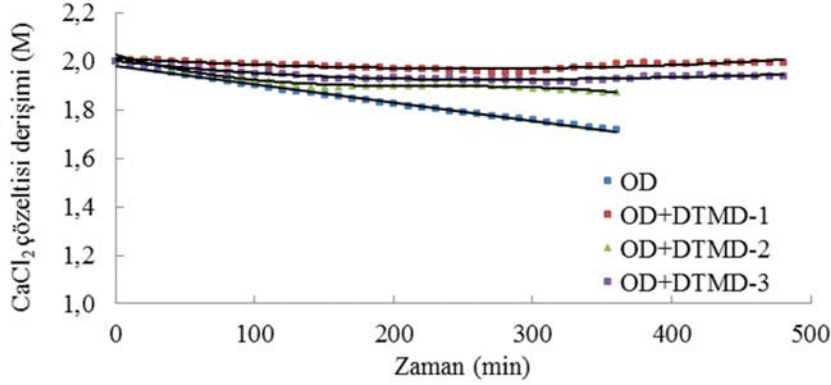
### 3.3. Birleşik Sistem Deneyleri (Hybrid System Experiments)

Birleşik sistemde sistemin OD kısmında PAS deriştirilirken, DTMD kısmında OD'den çıkan çekme çözeltisi deriştirilerek OD'ye geri döndürülmektedir. Birleşik sistemde 2 M çekme çözeltisi ile çalışılmıştır. Bu derişimin üstündeki  $\text{CaCl}_2$  çözeltisi derişimlerinde sistemin MD kısmında ters akı oluşmuştur. Bu derişime kadar sıcaklık farkı aktivite farkını yenebilmekte, bu derişimden sonra ise aktivite farkı kütle aktarımını yönetmektedir. Dolayısıyla 2 M'dan yüksek  $\text{CaCl}_2$  derişimlerinde MD'de destilattan çekme çözeltisine su geçişi olmaktadır. Bu yüzden birleşik sistemde çalışılabilecek üst derişim 2 M olarak belirlenmiştir. Farklı sıcaklıklarda yapılan birleşik sistem deneylerinin OD deneyi ile karşılaştırılması Şekil 9'da verilmektedir. Şekil 9'da görüldüğü gibi birleşik sistemde yapılan tüm deneylerde elde edilen akılar benzer besleme sıcaklığında yapılan OD'de elde edilen akıdan yüksektir. Bunun sebebi birleşik sistemde çekme çözeltisine geçen



Şekil 9. Birleşik sistemde farklı sıcaklıklarda elde edilen akıların OD akısıyla karşılaştırılması  
(The comparison of fluxes obtained in hybrid system at various temperatures with the ones obtained in OD)





**Şekil 10.** Birleşik sistemde ve OD sürecinde  $\text{CaCl}_2$  çözeltisi derişiminin zamana bağı olarak değişimi  
(The variation of concentration of  $\text{CaCl}_2$  solution in hybrid and OD systems as a function of time)

suyun sürekli olarak uzaklaştırılması sonucu, bu sistemde işlem süresince OD'ye göre daha yüksek çekme çözeltisi derişimlerinde çalışılabilmesidir. Bununla birlikte benzer sıcaklıktaki birleşik sistem ile OD deneyi karşılaştırıldığında, birleşik sistemin OD kısmında besleme ve çekme çözeltisi arasında bir miktar sıcaklık farkı olduğu görülmektedir. Bu sıcaklık farkı da akıyı artırıcı yönde etkilemektedir. Şekil 10'da birleşik sistem deneylerinde ve OD deneyinde çekme çözeltisinin zamana bağı derişim değişimi görülmektedir. Birleşik sistem deneylerinde çekme çözeltisi deneyler sırasında sabite yakın bir derişimde devam ederken, tek başına yapılan OD deneyinde bu derişim düzenli olarak düşmektedir. Buna bağı olarak da birleşik sistem deneylerinde daha yüksek akı elde edilmekte, bunun yanında çekme çözeltisi deney sonunda geri kazanılmaktadır.

Şekil 9'da OD+DTMD-1 deneyinde OD akısı ile DTMD akısının birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Birleşik sistem deneylerinde OD akısının DTMD akısına oranı bire ne kadar yakın olursa çekme çözeltisi de o derece sabit derişimde çalışır. Çünkü bu akıların oranının bir olması, OD'de çekme çözeltisine geçen suyun, DTMD'de tamamen uzaklaştırılabildiği anlamına gelmektedir. Bu durum, Şekil 10'da OD+DTMD-1 deneyinin yaklaşık olarak sabit 2 M çekme çözeltisi derişiminde kalmasıyla da teyit edilebilmektedir. Dolayısıyla birleşik bir sistem tasarımında membran alanları, hız gibi parametrelerin uygun bir şekilde ayarlanmasıyla DTMD ve OD akıları eşit olacak şekilde bir tasarım yapılmalıdır. Bunun yanında sistem, membran kalınlığının düşük olması ve bu nedenle membrandan iletimle ısı kaybının fazla olması sonucu çok yüksek sıcaklık farklarında çalışmaya izin vermemektedir. Daha yüksek sıcaklık farklarında çalışmak için membran kalınlığının artırılması veya geçen akım kısmında soğuk yoğuşma levhası içeren hava boşluklu MD gibi tasarımların kullanılması önerilebilir.

#### 4. SİMGELER (SYMBOLS)

a : Suyun aktivitesi  
A, B, C : Suyun aktivitesi  
DTMD : Direkt temas membran damıtma

J : Akı ( $\text{g.m}^{-2}.\text{sa}^{-1}$ )  
 $k_{mp}$  : Membran geçirgenliği  
m : PAS'taki katı içeriği (Eş. 3, g katı/100 g su)  
OD : Osmotik damıtma  
T : Sıcaklık (K)  
 $P_{su}^*$  : Saf suyun buhar basıncı (Pa)  
PAS : Peynir altı suyu  
VMD : Vakum membran damıtma  
 $\Delta P$  : Membran boyunca akımların buhar basıncı farkı (Pa)

#### 4.1. Alt indis

b : Besleme  
d : Destilat  
m : membran ara yüzeyi

#### 5. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada PAS çeşitli membran temas ettirici sistemleri kullanılarak deriştirilmiş ve membran temas ettirici sistemlerinin performansları birbiriyle karşılaştırılmıştır. OD, kontrol edilmesi kolay, esnek ve hızlı bir süreç olarak değerlendirilmiştir. Diğer yandan VMD soğutma ve vakum sistemleri içerdiği için akıların göreceli olarak daha belirgin bir şekilde yüksek olduğu yüksek sıcaklıklarda kullanımının uygun olabileceği ön görülmüştür. DTMD diğer sistemlere göre daha düşük akılar vermiştir ve kontrolünün daha zor olduğu görülmüştür. OD'nin en büyük dezavantajı osmotik çözelti olan çekme çözeltisinin zaman içerisinde seyrelmesi ve bunun da akıda azalmaya yol açmasıdır. Bunun önüne geçmek için OD, DTMD ile birleşik olarak kullanılmış, bu birleşik süreçte OD'de PAS deriştirilirken DTMD'de çekme çözeltisi deriştirilmiştir. Böylece PAS deriştirme ile çekme çözeltisi geri kazanımı tek bir adımda gerçekleştirilmiştir. Aynı zamanda birleşik süreçte elde edilen akıların tek başına OD'de elde edilen akıdan daha yüksek olduğu görülmüştür. Membran temas ettirici sistemleri düşük sıcaklıklarda deriştirme işlemi gerçekleştirebildiği için sıvı gıdaların tat-koku veren aroma bileşenleri ile besleyici bileşenlerini koruyarak geleneksel ısıl yöntemlere alternatif olarak değerlendirilebilecek sistemlerdir. Özellikle birleşik sistemin sıvı gıdaların deriştirilmesini ve osmotik çözeltinin

geri kazanımını tek bir adımda başarabilmesi sebebiyle bu tür gıdaların deriştirme işleminde başarıyla kullanılabilir umut vaat edici bir süreç olduğu ön görülmektedir. İleriki çalışmalarda birleşik sistemin optimizasyon ve ölçeklendirme çalışmasının yapılması böyle bir sistemin değerlendirilmesinde fayda sağlayacaktır.

#### TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma TÜBİTAK 115M137 nolu proje ile desteklenmiştir.

#### KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Altuntaş L., Hapoğlu H., Ertunç S., Alpbaz M., Experimental pH advance control of the cheese whey batch kefir-type drink production with manipulated base flowrate, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University* 31 (3), 709-716, 2016.
- Huffman L. ve Ferreira L.D , Chapter 8: Whey - based Ingredients, *Dairy Ingredients for Food Processing*, Editörler: Chandan R.C. ve Kilara A, John Wiley & Sons, A.B.D., 179-198, 2011.
- Bylund G. *Dairy Processing Handbook*, Tetra-Pak Processing Systems, İsveç, 1995.
- Ge, Q., Ling, M., Chung, T.,S., Draw solutions for forward osmosis processes: Developments,challenges, and prospects for the future, *J. Membr. Sci.* 442, 225–237, 2013.
- Baldasso C., Barros, T.C., Tessaro, I.C., Concentration and purification of whey proteins by ultrafiltration, *Desalination*, 278 (1-3), 381–386, 2011.
- Prabhuzantye, T., Khaire, R.A., Gogate, P.R., Enhancing the recovery of whey prteins based on application uf ultrasound in ultrafiltration and spray drying, *Ultrason. Sonochem.*, 55, 125-134, 2019.
- Argenta, A.B., De Paula Scheer, A., Membrane separation processes applied to whey: a review, *Food Rev. Int.*, DOI: 10.1080/87559129.2019.1649694, 2019.
- Pereira, C.D., Diaz, O., Cobos, A., Valorization of by-products from ovine cheese manufacture: clarification by thermocalcic precipitation/microfiltration before ultrafiltration. *Int. Dairy J.*, 12 (9), 773-783, 2002.
- Chena, G.Q., Artemi, A., Lee, J., Gras S.L., Kentish, S.E. A pilot scale study on the concentration of milk and whey by forward osmosis, *Sep. Purif. Technol.*, 215, 652-659, 2019.
- Macedo, A., Monteiro, J., D., Elizabeth, A contribution for the valorisation of sheep and goat cheese whey through nanofiltration, *Membranes*, 8 (4), 1-17, 2018.
- PadmaIshwarya, S., .Anandharamkrishnan, C., Stapleyc, A.G.F., Spray-freeze-drying: A novel process for the drying of foods and bioproducts, *Trends Food Sci Technol.*, 41 (2), 161-181, 2015.
- Cath, T.Y., Childress, A.E., Elimelech, M., Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments, *J. Membr. Sci.*, 281 (1-2), 70–87, 2006.
- Wanga, Y.N., Wanga, R., Li, W., Tang, C.T., Whey recovery using forward osmosis – Evaluating the factors limiting the flux performance, *J. Membr. Sci.*, 533, 179-189, 2017.
- Seker, M., Buyuksari, E., Topcu, S., Sesli, D., Celebi, D., Keskinler B., Aydinler, C., Effect of process parameters on flux for whey concentration with NH<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub> in forward osmosis, *Food Bioprod. Process.*, 105, 64–76, 2017.
- Aydiner, C., Topcu, S., Tortop, C., Kuvvet, F., Ekinci, D., Dizge, N., Keskinler, B., A novel implementation on water recovery from whey: "Forward–reverse osmosis" integrated membrane system , *Desalin. Water Treat.*, 51 (4-6), 786-799, 2013.
- Petretos, K.B. , Lazarides, H.N., Osmotic concentration of liquid foods, *J. Food Eng.*, 49 (2-3), 201-206, 2001.
- Petrotos, K.B. , Quantick, P. , Petropakis, H., A study of the direct osmotic concentration of tomato juice in tubular membrane – module configuration. I., The effect of certain basic process parameters on basic process parameters on the process performance, *J. Membr. Sci.* 150 (1), 99–110, 1998.
- Rehman, W.U., Muhammad A., Khan, Q.A., Younas, M., Rezakazemi, M., Pomegranate juice concentration using osmotic distillation with membrane contactor, *Sep. Purif. Technol.* 224, 481-489, 2019
- Hausmann, A., Sanciolo, P., Vasiljevic, T., Ponnampalam, E., Quispe-Chavez, N., Weeks, M., Duke, M., Direct Contact Membrane Distillation of Dairy Process Streams, *Membranes*, 1 (1), 48–58, 2011.
- Hausmann, A., Sanciolo, P., Vasiljevic, T., Kulozik, U., Duke, M., Performance assessment of membrane distillation for skim milk and whey processing, *J Dairy Sci.* 97 (1), 56–71, 2014.
- Hausmann, A., Sanciolo, P., Vasiljevic, T., Weeks, M., Schroën, K., Gray, S., Duke, M., Fouling of dairy components on hydrophobic polytetrafluoroethylene (PTFE) membranes for membrane distillation, *J. Membr. Sci.* 442, 149–159, 2013.
- Poln, B.E., Prausnitz J.M., O’Connell J.P., *The Properties of Gases and Liquids*, 5<sup>th</sup> ed., Mc-Graw Hill, A.B.D., 2001.
- Kujawa, J. , Kujawski, W., Driving force and activation energy in air-gap membrane distillation process, *Chem. Pap.* 69 (11), 1438-1444, 2015.
- Kanterewicz R.J., Chirife J., Determination and Correlation of the Water Activity of Cheese Whey Solutions, *J. Feed Sci.* 51 (1), 227-228, 1986.
- [25] Alves, V.D. , Coelho, I.M., Orange juice concentration by osmotic evaporation and membrane distillation: A comparative study, *J Food Eng.* 74 (1), 125–33, 2006.